

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI PĚNOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI BIOSKLA

PREPARATION AND PROPERTIES OF BIOGLASS BASED FOAM MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. RADKA NEDBALOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. IVO DLOUHÝ, CSc.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/14

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Radka Nedbalová

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava a vlastnosti pěnových materiálů na bázi Bioskla

v anglickém jazyce:

Preparation and properties of Bioglass based foam materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Materiály na bázi Bioskla představují významnou skupinu biokompatibilních materiálů vhodných pro náhrady kostních a dalších tkání v živých organismech. Jedním z intenzívně zkoumaných problémů je příprava porézních materiálů s vlastnostmi vhodnými jako náhrada kostních tkání. Materiály jsou pro tyto účely připravovány replikační technikou z polyuretanových pěn. Z důvodu zvýšení biokompatibility a i pevnostních vlastností jsou dále povlakovány polymerními povlaky. Kromě základních mikrostrukturních parametrů porézní struktury jsou dále studovány pevnostní vlastnosti v tlaku a tahu. Práce bude zaměřena na přípravu porézního skla na bázi práškového Bioskla replikační metodou s cílem tento postup dále optimalizovat použitím polymerních povlaků.

Cíle diplomové práce:

Připravit porézní strukturu na bázi Bioskla s optimalizovanými mikrostrukturními parametry a pevností.

Vyvinout postup aplikace vybraného polymerního povlaku.

Provést základní hodnocení struktury a jejích mechanických vlastností.

Seznam odborné literatury:

Rehorek, L., Dlouhy, I., Chlup, Z., 2009. Tensile behaviour of open cell ceramic foams, Ceramics – Silikáty, 53 (4), 237-241.


Dlouhý, I. Rehorek L., Chlup, Z., 2009, Tensile Properties of Open Cell Ceramic Foams Key Engineering Materials, 413, 168-175.

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

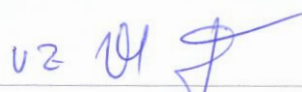
Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 4.3.2014





prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá přípravou a mechanickými vlastnostmi povlakovaných porézních struktur s otevřenou porozitou z práškového biokompatibilního materiálu Bioglass® 45S5. Tyto vzorky byly vyrobeny replikační metodou s využitím polyuretanové pěny. Vzorky pro mechanické zkoušky byly dále povlakovány polymerními povlaky s cílem zvýšit pevnostní charakteristiky a odolnost vůči lomu. Pro tyto účely byly připraveny povlaky polyvinylalkoholu a PVA s výztuží dvou různých obsahů mikrofibril celulózy. Kromě mikrostrukturních parametrů připravených materiálů vyhodnocovaných ze snímků SEM byly také studovány pevnostní charakteristiky v tlaku a v tahu.

Klíčová slova

Biosklo, porézní struktura, polymerní povlak, kompozitní povlak, pevnost v tlaku, pevnost v tahu

ABSTRACT

The work deals with the preparation and mechanical properties of coated Bioglass® 45S5 based foam materials with open porosity. The samples have been fabricated applying the replication method with use of polyurethane foam. Furthermore, these samples were coated in order to increase the strength characteristics and crack resistance. Polyvinylalcohol and PVA with cellulose microfibrils have been used as coating. Besides microstructural parameters of investigated materials using the SEM images strength characteristics in compression and in tension were also quantified.

Key words

Bioglass, pore structure, polymer coating, composite coating, compressive strength, tensile strength

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

NEDBALOVÁ, R. *Příprava a vlastnosti pěnových materiálů na bázi Bioskla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, 2014. 66 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Příprava a vlastnosti pěnových materiálů na bázi Bioskla vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum:

.....

Radka Nedbalová

Poděkování

Tímto děkuji prof. Ing. Ivovi Dlouhému, CSc. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce. Dále také děkuji Ing. Lucovi Bertollovi za asistenci při experimentální činnosti.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teoretická část	8
2.1 Bioaktivní materiály	8
2.1.1 Typy bioaktivního skla	8
2.1.2 Další aplikace	11
2.1.3 Historie bioaktivního skla	11
2.1.4 Výroba bioaktivního skla metodou sol-gel	12
2.1.5 Bioglass® 45S5	13
2.2 Příprava porézních materiálů s otevřenou porozitou	16
2.3 Přehled	16
2.3.1 Nosné struktury bioaktivního skla získané tavením	16
2.3.2 Bioaktivní nosné struktury získané procesem sol-gel	21
2.3.3 Bioaktivní nosné struktury získané výrobními technikami	22
2.4 Povlaky a jejich význam - povlaky na bázi mikrocelulózy	24
2.5 Mechanické vlastnosti keramických pěn	28
3 Cíle práce	30
4 Experimentální část	31
4.1 Použitý materiál – Bioglass® 45S5	31
4.2 Postup výroby replikační technikou	31
4.3 Příprava povlaků	34
4.4 Charakterizace struktury	34
4.5 Mechanické zkoušky	35
5 Výsledky	39
5.1 Struktura připravovaných materiálů	39
5.2 Pevnost v tlaku	42
5.2.1 Keramická pěna Bioglass 45S5 bez povlaku	42
5.2.2 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA	43
5.2.3 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC	44
5.2.4 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC	45
5.3 Pevnost v tahu	46
5.3.1 Keramická pěna Bioglass 45S5 bez povlaku	46
5.3.2 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA	48
5.3.3 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC	49
5.3.4 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC	50
6 Diskuze	51
7 Závěry	56
Seznam použitých zdrojů	58
Seznam použitých zkratk a symbolů	61
Přílohy	63

1 ÚVOD

Po mnoho let byla přítomnost pórovitosti v keramice vnímána jako problematická a významné vědecké instituce usilovaly o výrobu keramiky s nulovou pórovitostí. Výjimku této myšlenky tvoří žáruvzdorné materiály, u kterých se předpokládalo, že přítomnost porozity je rozhodující pro řízení tepelné vodivosti. V této době se začaly vyvíjet žáruvzdorné materiály pro raketový průmysl a v dalších odvětvích vědy o materiálech byly například vyvinuty tuhé a pružné pěny, kde poréznost sloužila k optimalizaci elastického chování a hmotnosti. V nedávné době se vědecký vývoj dotkl nových oblastí, například biomimetiky, v nichž se vědci snaží napodobit přírodní struktury [1].

Keramické pěny jsou díky své pórovitosti a potencionálnímu využití v mnoha průmyslových aplikacích středem zájmu technologického průmyslu. Například filtry pro roztavené slitiny a horké plyny, žáruvzdorné vyzdívky pecí, izolační materiály nebo biomateriály pro kostní implantáty apod. vyžadují vysokou prodyšnost, pevný povrch a dobré izolační vlastnosti, ale také dobrou odezvu na různé druhy mechanického namáhání odpovídající dané aplikaci. Mechanické vlastnosti, zahrnující lomové chování keramických pěn, proto hrají důležitou roli pro jejich budoucí aplikace. Velikost buněk, morfologie a stupeň vzájemného propojení jsou také důležitými faktory, které ovlivňují použití těchto materiálů. Materiály, které mají převážně uzavřené póry, jsou potřebné pro tepelné izolace. Naproti tomu keramiky s otevřenými buňkami se používají pro filtry či katalyzátory, kde je nutné zajistit transport kapaliny [1] [2].

Aby bylo možné pochopit mechanickou odezvu keramických pěn, je nezbytné zahrnout všechny zátěžné módy. V současné době je běžné odhadovat mechanické vlastnosti u těchto materiálů pouze podle zkoušky v tlaku. Nejčastěji používaným parametrem je pevnost v tlaku. Když je na vzorek z keramické pěny aplikováno tlakové napětí, bude se nejprve deformovat elasticky. Při určité zátěžné síle, v závislosti na velikosti vzorku, se začne pěna prolamovat a celá konstrukce se zhroutlí při relativně konstantním napětí. Napětí poté narůstá, až se dostane do bodu „zhuštění“ fáze, který se obvykle nachází v přechodu z elastické do plastické oblasti u křivky napětí-deformace. Tento bod definuje pevnost v tlaku keramické pěny. V této fázi zatěžování je však již struktura zcela porušena [2].

Zkoušení vzorků zkouškou v tahu přináší u keramické pěny obtíže. Pokud je testován vysoce porézní materiál, je třeba zajistit efektivní přenášení zátěžné síly na vzorek bez jeho poškození. Křehkost tohoto typu materiálu přináší komplikace při upevnění vzorku do upínacích čelistí zkušebního stroje pro tahovou zkoušku. Je nemožné použít jakoukoli z upevňovacích metod jako je komprese, tření nebo šroubování. Jedinou z možností je použít přilnavost vyvolanou určitým druhem lepidla nebo pryskyřicí. Dalším problémem spojeným se zkouškou tahem, je u křehkých materiálů, jakým je keramická pěna, měření deformací (například pevnost v prodloužení) [2].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Bioaktivní materiály

V celé řadě prací bylo prokázáno, že bioaktivní sklo je schopno regenerovat kostní tkáň lépe, než kterýkoliv jiný bioaktivní keramický materiál, ale zaostává za nimi z hlediska komerčního úspěchu. Tento materiál zatím nenaplnuje své reálné možnosti a je mu proto věnována intenzivní pozornost [3] [4].

2.1.1 Typy bioaktivního skla

V současnosti je testováno několik druhů bioaktivních skel: běžné silikáty, jako je Bioglass 45S5, 58S a 77S, skla na bázi fosforečnanů a na bázi boritanů. V poslední době vzrostl zájem o skla na bázi boritanů, a to především díky velmi pozitivním klinickým výsledkům hojení chronických ran, jakými jsou diabetické vředy, které se nehojí při běžné léčbě. Výhody skel na bázi oxidu fosforečného souvisejí s rychlejším rozpouštěním v porovnání se silikáty, kde dominuje bioaktivita [3] [4].

Bioaktivní sklo v in vivo studiích

Jelikož je každý pacient jiný a nemůžeme srovnávat různé implantáty na jednom člověku, provádí se studie na zvířatech. První in vivo studie materiálu Bioglass 45S5 byly prováděny na stehenních kostech potkanů a ukázaly, že mezifázové smykové pevnostní vazby mezi kortikální kostí a bioaktivním materiálem byly po 6 týdnech stejné nebo vyšší v porovnání s hostitelskou kostí. V porovnání se syntetickou keramikou, hydroxyapatitem (HA), částice bioaktivního skla dokázala po jednom týdnu od chirurgického zákroku 17krát zmenšit kostní defekty a po 24 týdnech bylo v místě defektu dvakrát více kosti. Bioaktivní sklo v těle také rychleji degradovalo, což je přisuzováno lepšímu rozpouštění než u hydroxyapatitu. Tyto studie tedy dokazují, že Bioglass 45S5 lépe přispívá k regeneraci kosti než komerčně známé keramiky [3].

Oonishiho model

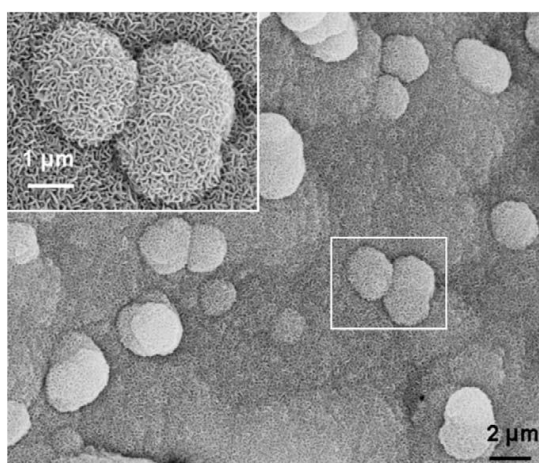
U modelu, který se stal později známý jako Oonishiho model [5], byla do králičí kloubní jamky vyvrtána díra o průměru 6 mm a po zastavení krvácení zde byly zavedeny částice Bioglass 45S5. Bylo také zjištěno, že částice Bioglass 45S5 smíšené s krví podněcovaly růst kostí lépe než HA v čelistech psů plemene Beagle. Dále zjistili, že částice s průměrem 300-355 μm (v podstatě Biogran produkt - sklo o složení Bioglass 45S5 s velikostí částic 300-355 μm) jsou 4 týdny po implantaci duté. V in vivo studiích částic Biogran začala růst kost do částic, které byly úzce v kontaktu s hostitelskou kostí, ale také do dvou měsíců po implantaci tvoří nové kosti v izolovaných částicích. Částice bioaktivního skla byly před operací smíchány s krví, aby vytvořily materiál vlastnostmi podobný tmelu, který preferují lékaři. PerioGlass (částice Bioglass 45S5 o průměru v rozmezí 90-710 μm) a Biogran částice (300-350 μm) byly použity v modelu Oonishi a po 4 týdnech po implantaci byly oba druhy částic duté. Použití širokého rozmezí velikostí částic PerioGlas mělo za následek vyšší poměr růstu kosti ke kostnímu štěpu [3].

Firma NovaBone vyvinula NovaBone tmel, který se ze 69% skládá z částic Bioglass 45S5 a zbylých 31% tvoří pojivo polyethylenglykolu a glycerolu. Po 6 týdnech od implantace, kdy byl do díry o průměru 10 mm v páteři ovčí vložen tmel, byl defekt vyplněn kostí 42%. Po vyplnění částicemi NovaBone byl defekt zarostlý kostí jen z 20% a při nezaplnění díry defekt zarostl kostí jen 5%. Vysvětlením může být například to, že u tmelu jsou částice od sebe odděleny, a proto je mezi nimi pro růst kosti víc místa než u částic, které jsou těsně u sebe. Další možností také je, že u tmelu bylo vhodnější pH prostředí pro růst kosti než u neprodyšných částic [1] [3].

Oonishiho model byl také použit pro testování bezfosfátových ternárních částic skla ($100\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$) v systému $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$. Zkoušely se materiály s různým složením SiO_2 (50-70 hm%) a rovnými podíly Na_2O a CaO . Příkladem může být sklo o složení 50 hm% SiO_2 , 25 hm% Na_2O a 25 hm% CaO , které podporuje vrůstání kosti stejně jako Bioglass 45S5, ale tvorba kosti ve středu defektu zabere 2 týdny, kdežto při použití Bioglass 45S5 je to pouze týden. Množství rostoucí kosti silně klesá se vzrůstajícím obsahem oxidu křemičitého. Materiál s vyšším obsahem SiO_2 (55 hm. % a více) nevytvoří s kostí dostatečně silnou vazbu [3].

Mechanismus spojování částic bio skla s kostí

Materiál Bioglass 45S5 se dokáže spojit s kostí velmi rychle a také stimuluje růst kosti přes rozhraní implantátu. Mechanismus spojování částic (bio) skla s kostí probíhá tvorbou vrstvy hydroxy karbonátu apatitu (HCA) na povrchu materiálu po rozpuštění prvních částic bioskla. HCA je svým složením podobný kosti a předpokládá se, že vzájemně interaguje s kolagenovými vlákny, což má za následek začlenění materiálu k hostitelské kosti [3]. Vytvoření vrstvy HCA na povrchu bioaktivního skla se *in vivo* studiích provádí ponořením materiálu do simulované tělní tekutiny (SBF), která neobsahuje bílkoviny a její koncentrace iontů je téměř stejná s lidskou krevní plazmou. Jako příklad lze uvést typické „květákovité“ morfologie HCA vrstvy vytvořené na bioaktivním skle 45S5, které jsou zobrazeny na Obr. 1. [1] [6].



Obr. 1 Typické morfologie hydroxyapatitu vytvořené na povrchu bioaktivního skla 45S5 po 28 dnech ponoření do simulované tělní tekutiny. Na detailu lze vidět tyčinkové krystaly hydroxyapatitu [6]

Materiál Bioglass 45S5 (např. NovaBone) a S53P4 (známý pod BonAlive®), jehož složení je následující: 53,8 mol% SiO₂; 21,8 mol% CaO; 22,7 mol% Na₂O; 1,7 mol% P₂O₅, byly dosud porovnány jen v několika málo studiích. Bioglass 45S5 reaguje rychleji než S53P4. Po vložení implantátu ve tvaru kužele do stehenních kostí a měkkých tkání potkanů, byla tloušťka vrstvy HCA u 45S5 vyšší než u S53P4, ovšem obě (bio) skla vytvořila s kostí pevný spoj [3].

Porovnání Bioglass 45S5 s částicemi 77S a 58S

V dalších studiích vědci porovnávali opět v modelu Oonishi Bioglass 45S5 s částicemi 77S, které mají následující složení: 80 mol% SiO₂, 16 mol% CaO, 4 mol% P₂O₅ a 58S se složením: 60 mol% SiO₂, 36 mol% CaO, 4 mol% P₂O₅, vyrobenými metodou sol-gel [7]. Po 8 týdnech po implantaci obsahovaly kostní defekty plněné Bioglass 45S5 více kosti než ty plněné částicemi 77S nebo 58S, ovšem během 12 týdnů bylo množství kosti na všech modelech ekvivalentní. Všechna skla tvořila s kostí spoj pomocí tvorby vrstvy HCA, ovšem vstřebávání částic 77S a 58S bylo mnohem rychlejší než částic 45S5, což bylo způsobeno odlišnou nano porozitou. V období mezi 4. a 24. týdnem po implantaci se oblast pokrytá Bioglass 45S5 v histologických řezech snížila v průměru o 15%, ve srovnání s částicemi 77S a 58S, kde se oblasti snížily o 34% a 70%. Degradace 58S byla průběžná, ale zdálo se, že rozklad 77S se zastavil ve 12. týdnu. Po 12 týdnech nebyl u 58S nalezen žádný křemík, a proto se rozkládá rychleji než 77S, který obsahuje více oxidu křemičitého. Ve skutečnosti ovšem může být degradace 58S příliš rychlá na to, aby kost stihla dobře regenerovat [3] [4].

Přirozené množství Si v lidském těle je nízké (0,6 µg.ml⁻¹ v krevním séru a 41 µg.ml⁻¹ ve svalovině). Je důležité, abychom si byli jisti, kudy rozpuštěné látky odchází z těla. U králíků bylo pozorováno vylučování Si v moči ještě 7 měsíců po implantaci částic Bioglass 45S5 (300-355 µm) v holenní kosti a svalech. Histologie mozku, srdce, jater, plic, lymfatických uzlin, sleziny ani brzlíku neprokázala zvýšený obsah křemíku [3].

Regenerace zjizvené tkáně

Bioaktivní skla jsou také testována v aplikacích, kde je zapotřebí pevného rozhraní mezi měkkou a pevnou tkání. Příkladem může být povlak částic 58S na vazy z polyethylentereftalátu (PET). Po aplikaci tohoto povlaku se viditelně vyhladila zjizvená tkáň a kostní formace mezi štěpem a hostitelskou kostí v holeni při srovnání s implantací bez použití vrstvy 58S po 6 a 12 týdnech po operaci. Nicméně studie ukázaly, že vrstva s částicemi 58S při použití modelu Oonishi po 12 týdnech degradovala, tudíž pojem trvalý povlak může být chybný. PET vrstva možná potřebuje dlouhodobou nebo trvalou bioaktivní vrstvu pro zajištění dlouhodobé stability [3].

2.1.2 Další aplikace

Syntetické kostní štěpy a podpory pro regeneraci kostí

Mezi jednu z nejdůležitějších aplikací bioaktivní keramiky patří hojení deformované kosti po úraze, vrozené vadě, nebo po nemoci, např. osteoporóza nebo odstranění nádoru. Dalším běžným použitím je spinální fúze při výhřezu meziobratlové ploténky, kdy je ploténka nahrazena titanem nebo poly ether ether ketonovou (PEEK) klecí vyplněnou kostním štěpem. Kost roste přes klec, a tím fixuje obratle [3].

Produkty bioaktivního skla a klinické studie

Původní Bioglass 45S5 byla použita u více než milionu pacientů na opravu kostních defektů v čelisti a v ortopedii. Dokáže se v těle rozpustit a podporuje přirozenou regeneraci kosti. Vzhledem ke svým vlastnostem a dlouholetým studiím tohoto materiálu je milion pacientů poměrně malé číslo. Co se týče regenerace kostí, tento materiál zcela jistě nedosáhl svého potenciálu, ovšem jeho hlavním obchodním úspěchem je použití keramického prášku v zubní pastě pod názvem NovaMin. Klinické studie ukázaly, že zubní pasta může mineralizovat malé dírky dentinu, což vede ke snížení citlivosti zubů [3].

Péče o chrup s Bioglass 45S5 se neomezuje pouze na zubní pastu. U bělení zubů se obvykle používá peroxid vodíku, který může poškodit sklovinu demineralizací. Studie ukázaly, že NovaMin může opravit sklovinu během 5 minut při ponechání pasty na zubech. Zubní lékaři používají na bělení zubů vzduchové leštění, což je technika, která využívá keramických částic (tradičně hydrogenuhličitan sodný), které plní funkci abraziva, k odstranění skvrn. Vzduchové leštění s Bioglass 45S5 bylo klinicky porovnáno s hydrogenuhličitanem sodným přímo na pacientech, kteří uvádějí, že po leštění zubů s keramickými částicemi Bioglass 45S5 se jim snížila citlivost zubů o 44%. Jejich zuby byly také bělejší, než u pacientů léčených uhličitanem sodným [1] [3].

2.1.3 Historie bioaktivního skla

První bioaktivní sklo vynalezl Larry Hench na Floridské Univerzitě v roce 1969. Po rozhovoru s plukovníkem americké armády, kterého potkal v autobuse, začal profesor Hench pracovat na vynalezení materiálu, který by byl schopný se vázat na kost. Plukovník, který se právě vracel z války ve Vietnamu, se ho zeptal, zda by nebylo možné vyvinout materiál, který by byl schopen vydržet v agresivním prostředí lidského těla. Problémem bylo, že všechny materiály, které byly v té době navrženy k použití na implantáty a měly mít schopnost se díky vláknům zapouzdřit, např. kovy a polymery, spíše tvořily stabilní vazbu nebo rozhraní s tkání. Profesor Hench se rozhodl vyrobit rozložitelné sklo systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ s vysokým obsahem vápníku o složení blízké ternárnímu eutektiku v diagramu $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Hlavním objevem bylo, že sklo o složení 46,1 mol% SiO_2 ; 24,4 mol% Na_2O ; 26,9 mol% CaO ; 2,6 mol% P_2O_5 , později nazývané 45S5 Bioglass, vytvořilo s kostí tak silný spoj, že materiál nebylo možno odpojit jinak než zlomením kosti. Bioaktivní materiál je z tohoto pohledu definován jako materiál, který stimuluje spojování tkání, obvykle kosti. Termín „biokeramické“ je obecný pojem, který se používá k označení skla, sklo-keramiky a keramiky, které jsou používány pro implantáty. Název Bioglass

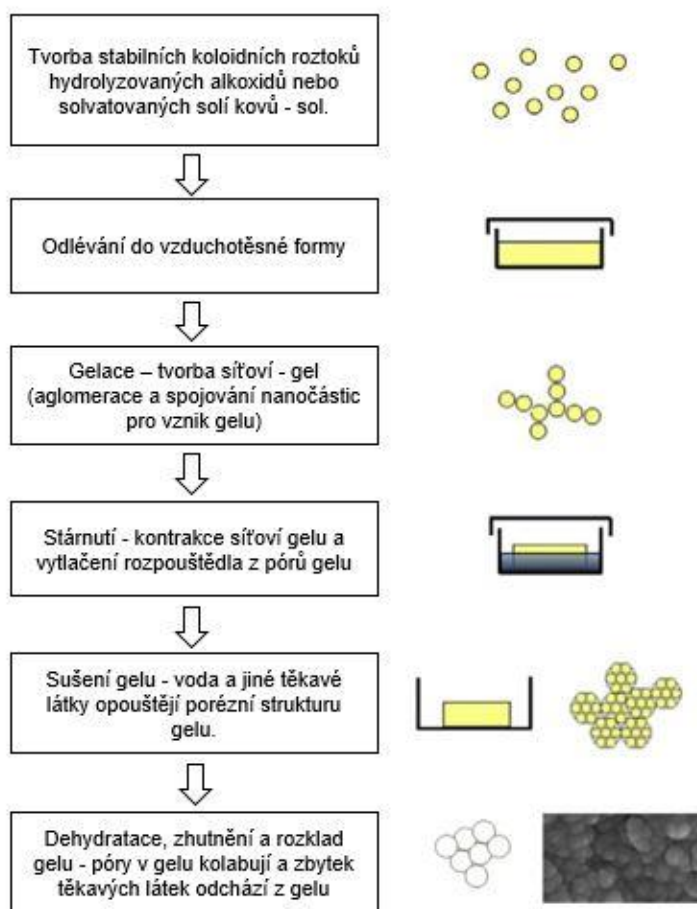
byl obchodní značkou Floridské University, určený přímo pro složení 45S5. Proto by se měl tento název používat pouze se spojením ke konkrétnímu složení 45S5, a nikoli jako obecný termín pro bioaktivní sklo [1] [3].

Tento objev zahájil studie bioaktivních keramik s mnoha novými materiály a produkty různých variací bioaktivních skel, jako například sklo-keramika, keramika na bázi syntetického hydroxyapatitu (HA) a další keramiky na bázi fosforečnanů vápenatých [1] [3].

2.1.4 Výroba bioaktivního skla metodou sol-gel

Bioaktivní sklo lze vyrobit dvěma metodami: tradičním tavením nebo postupem sol-gel. Běžná bioaktivní skla jsou vyráběna z taveniny, která potlačuje hoření. Oxidy se zde taví dohromady při vysokých teplotách (nad 1300°C) v platinovém kelímku a ochlazení probíhá v grafitové formě nebo ve vodě [3].

Princip metody sol-gel spočívá ve vytvoření a spojování nanočástic oxidu křemičitého při pokojové teplotě. Jedná se o hydrolýzu a kondenzaci prekurzorů na bázi alkoxidů jako např. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ za pokojové teploty, při které vzniká gel. Gel je mokrá anorganická síť propojená oxidovými nebo hydroxylovými můstky, která se poté suší a zahřívá na teplotu menší než 600 °C, aby se z něj stalo sklo. Takto vyrobené bioaktivní sklo má tendenci mít svou vlastní přirozenou porozitu, kdežto skla vyrobená z taveniny jsou hustá [1] [3] [7].



Obr. 2 Sol-gel proces syntézy bioaktivní skla, schémata vývoje gelu a jeho nanoporosita [3] [7]

2.1.5 Bioglass® 45S5

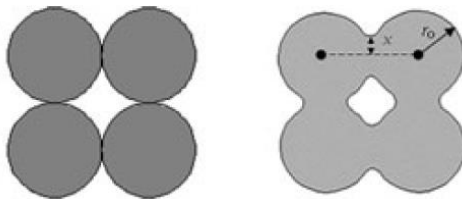
Za posledních 40 let výzkumů v oblasti bioaktivních skel nebylo nalezeno sklo s lepšími biologickými vlastnostmi, než má původní Bioglass 45S5.

Materiál Bioglass® 45S5 je komerčně dostupný anorganický materiál bez chuti a zápachu, který se dokáže velmi rychle spojit s kostí, a také podporuje růst kosti přes rozhraní implantátu. Má hydrofilní vlastnosti, proto je nutno ho skladovat v suchu. Jeho chemické složení, které se blíží ternárnímu eutektiku v diagramu $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, je následující: 45 hm% SiO_2 ; 24,5 hm% Na_2O ; 24,5 hm% CaO a 6 hm% P_2O_5 . Poměr CaO ku P_2O_5 musí být 5:1, při nižším poměru by nedošlo ke spojení materiálu s kostí [8].

Toto sklo je vysoce biologicky aktivní a zároveň i osteokonduktivní, což znamená, že svým složením podporuje vrůstání okolních kostních buněk. 45S5 Bioglass® se používá pro výrobu keramické pěny pro kostní tkáňové inženýrství slinováním prášků o velikosti částic menších než $5\text{ }\mu\text{m}$ s využitím replikační techniky. Úspěch procesu zhotovení keramické pěny závisí na schopnosti spékání Bioglass® prášku, protože zejména toto složení bioaktivního skla je náchylné na krystalizaci při vysokých teplotách, které jsou nutné ke slinování. Z tohoto důvodu je potřebné pochopit podmínky spékání částic a vzájemné působení mezi spékáním a krystalizací materiálu. Tím, že budeme znát strukturní přeměny, můžeme zhotovit keramickou pěnu přímo na míru požadovaným aplikacím [9].

Proces slinování částic

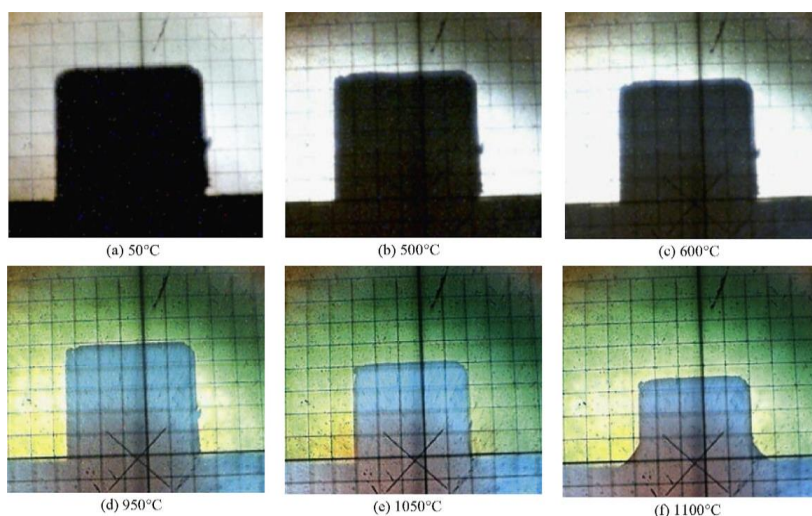
Předchozí studie ukázaly, že existuje pět strukturních transformací v průběhu ohřevu materiálu na 1000°C : prvním je stádium skelného přechodu, separace skelné fáze, dva procesy krystalizace a druhé stádium skelného přechodu. V poslední době byla také snaha vytvořit model chování bioaktivního skla při spékání, ovšem pořád je zde nedostatek znalostí o přeměnách materiálu, které mají vliv na finální mikrostrukturu [9].



Obr. 3 Vlevo částice před slinováním, vpravo slinuté částice [10]

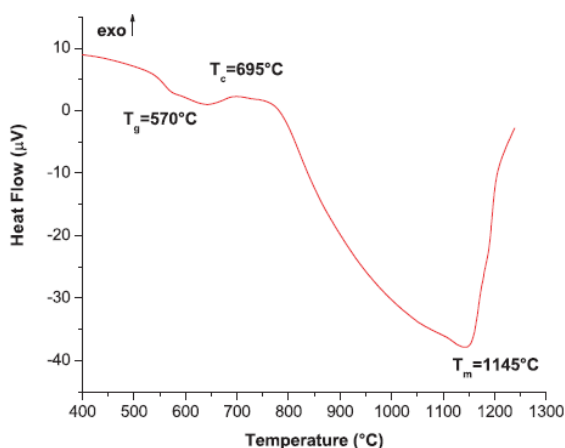
Proces slinování částic lze studovat pomocí metod termické analýzy, zahrnující dilatometr, diferenční termickou analýzu (DTA) nebo alternativní diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), či mikroskop s teplotní komůrkou, pomocí kterého lze zkoumat anizotropní efekty při spékání. Charakterizaci krystalické fáze po krystalizaci a slinování možno provést Fourierovu transformací infračervené spektroskopie (FTIR), transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) či rentgenovou difrakcí (XRD) [6] [9] [11].

Technika mikroskopu s teplotní komůrkou umožňuje kvantifikaci slinování proměnných měření kolísajících rozměrů vzorku během ohřevu (Obr. 4). Vzorky byly pozorovány videokamerou, přičemž obraz jejich siluet byl zachycován až do dosažení teploty 1150 °C. Smrštění vzorků bylo vypočteno dle rovnice, která předpokládá izotropní smrštění. Dle obrázku se zdá, že vzorek udržel kubický tvar až do teploty 1100°C a poté se začal tavit, což mělo za následek změnu siluety. Slinovací teploty pro materiál Bioglass 45S5 leží v intervalu 1000-1100°C, kdy je dosaženo většího zhutnění materiálu. Studia smršťování v závislosti na čase se tedy provádí při teplotě 1050 °C po dobu 140 min, což je také dokázaná optimální teplota pro spékání částic Bioglass 45S5 při dosažení největší hustoty materiálu [9].



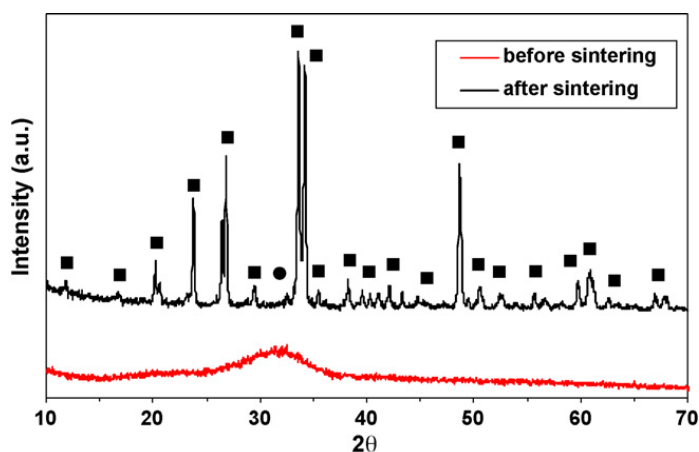
Obr. 4 Siluety vzorků tvaru krychle materiálu Bioglass při charakteristických teplotách až do 1100°C v průběhu spékání s rychlostí ohřevu 20°C/min technikou mikroskopu s teplotní komůrkou [9]

Pomocí diferenční termické analýzy či diferenční skenovací kalorimetrie lze získat parametry, jakými jsou teplota skelného přechodu (T_g), krystalizace (T_c) a teplota tání (T_m) materiálu Bioglass 45S5. Na Obr. 5 lze vidět DSC křivku zobrazující endotermický pík při teplotě 570°C, způsobený skelným přechodem, po němž následuje exotermní reakce při teplotě 695°C, která souvisí s tvorbou krystalických fází. Nakonec je možno pozorovat proces tavení při 1145°C [11] [12].



Obr. 5 DSC křivka roztaveného prášku Bioglass 45S5 – závislost tepelného toku (Heat Flow) na teplotě (Temperature) [12]

Pomocí rentgenové difrakce lze zjistit, zda je materiál po slinování krystalický. Na Obr. 6 lze vidět křivky XRD materiálu Bioglass 45S5 před sintrováním a po sintrování. Ukazuje se, že před slinováním je materiál zcela amorfní, což se předpokládalo, ale slinutý vzorek vykazuje difrakční obrazec, který charakterizuje strukturu sklokeramickou. Zjištěné krystalické fáze jsou stejné, jako u vzorků tepelně zpracovaných při nižší teplotě (800°C) po ukončení krystalizace. Je tedy potvrzeno, že krystalická mikrostruktura se vytváří před dokončením spékání. Hlavní krystalická fáze je identifikována jako $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ a vyskytuje se zde také menší podíl fáze $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ [9] [10] [11].



Obr. 6 XRD křivky materiálu Bioglass 45S5 před slinováním (before sintering) a po slinování (after sintering) při 1050°C po dobu 140 min (■= $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, ●= $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$) [9]

2.2 Příprava porézních materiálů s otevřenou porozitou

V některých klinických případech jsou pro regeneraci kosti potřeba fixační materiály. Ideální kostní štěp je porézní materiál, který může sloužit jako dočasné „lešení“ pro růst kosti ve třech dimenzích. Měl by splňovat následující požadavky [3]:

- být biokompatibilní a bioaktivní
- dobře se vázat k hostitelské kosti
- mít propojenou porézní strukturu, která umožní průtok tekutiny, migraci buněk, vrůstání kosti a vaskularizaci (vznik krevních cév v tkáni)
- měl by se dát rozřezat na požadovaný tvar, který přesně zapadne do kostního defektu
- sdílet mechanické zatížení s hostitelskou kostí udržovat vhodnou úroveň mechanických vlastností
- měl by se vyrábět způsobem, který bude vhodný pro sériovou výrobu
- měl by být sterilizovaný, aby byl vhodný pro klinické použití [3].

2.3 Přehled

2.3.1 Nosné struktury bioaktivního skla získané tavením

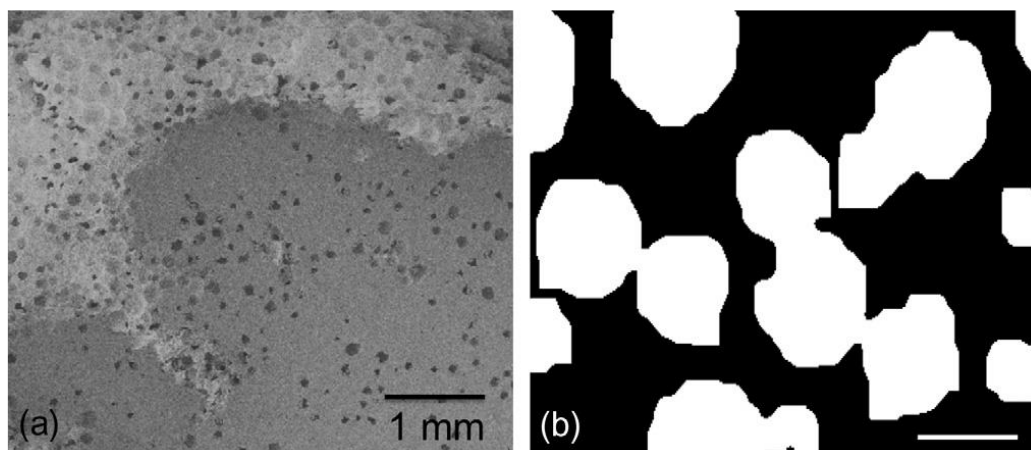
Výroba porézní struktury bioaktivního skla získané tavením začíná slinováním částic, obvykle kolem šablony nebo po procesu napěňování. Slinování zahrnuje zahřívání částic nad jejich teplotu skelného přechodu (T_g), což způsobuje lokální tok skla a následné tavení kontaktních částic. Aby však byla zachována amorfní struktura a vlastnosti skla, nesmí teplota překročit $T_{c, \text{onset}}$. Rozmezí teplot T_g a T_c se nazývá „okno slinování“. Velikost tohoto rozmezí teplot je závislá na obsahu křemíku a tedy i na složení. V současné době je u běžně dostupných skel, jako jsou Bioglass 45S5 a S53P4, okno slinování příliš malé, a proto se spékání neobejde bez krystalizace. Účinnost slinování a teplota, při které dochází ke krystalizaci, také závisí na velikosti částic. S klesající velikostí částic roste hnací síla slinování [1] [3].

Nyní je docela problém vyrobit slinováním bez krystalizace strukturu, která má zůstat bioaktivní. Zvýšení obsahu oxidu křemičitého má za následek snížení tendence struktury krystalizovat, ale zároveň také snižuje rychlost degradace a biologickou aktivitu. Okno slinování lze rozšířit zavedením různých modifikátorů do struktury, např. K_2O , MgO , Al_2O_3 , které zvyšují aktivační energii pro krystalizaci. Klíčem k úspěchu je nahradit vápník a sodík za účelem udržení konstantní polymerizace. Když se pouze 0,1 hm% Na_2O nahradilo ZnO , výsledkem bylo rozšíření slinovacího okna o $5^\circ C$ [3].

Jedno z prvních složení navržených tak, že při slinování nedocházelo ke krystalizaci, mělo označení 13-93 a obsahovalo 7,7 mol% MgO (kompletní složení bylo následující: 54,6 mol% SiO_2 ; 6 mol% Na_2O ; 22,1 mol% CaO ; 1,7 mol% P_2O_5 ; 7,9 mol% K_2O ; 7,7 mol% MgO). Trvalo 7 dní, než se na povrchu materiálu při simulovaných testech v tělních tekutinách vytvořila vrstva HCA, zatímco při použití Bioglass 45S5 s podobnou velikostí částic trvalo vytvoření vrstvy jen 8 hodin. Důvodem je vyšší stupeň polymerizace u složení 13-93 ($NC = 2,6$) ve srovnání s Bioglass 45S5 ($NC = 2,12$) kvůli zvýšenému obsahu oxidu křemičitého [3].

Metoda space-holder

Je to nejčastější metoda výroby porézních materiálů, při které jsou použity obětní částice, obvykle hořlavé polymery, např. mikrokuličky z polymethylmetakrylátu (PMMA). Pokud není k polymeru přiváděn dostatek kyslíku, neshoří úplně a zůstane po něm černý uhlík, čímž se snižuje účinnost spékání. Tato metoda je jednoduchá a může být snadno využívána ke komerční produkci. Nevýhodou ovšem je, že velikost pórů závisí na velikosti částic obětního polymeru a obtížně se udržuje homogenní rozptýlení polymerů. Proto je zde nízké vzájemné propojení pórů, které se špatně ovlivňuje [1] [3].



Obr. 7 Porézní bioaktivní sklo vyrobené metodou space-holder s použitím mikrokuliček PMMA o průměru 500 μm v poměru 50:50. a) SEM obraz znázorňující izolované kulové póry, b) 2D projekce izolovaných pórů [3]

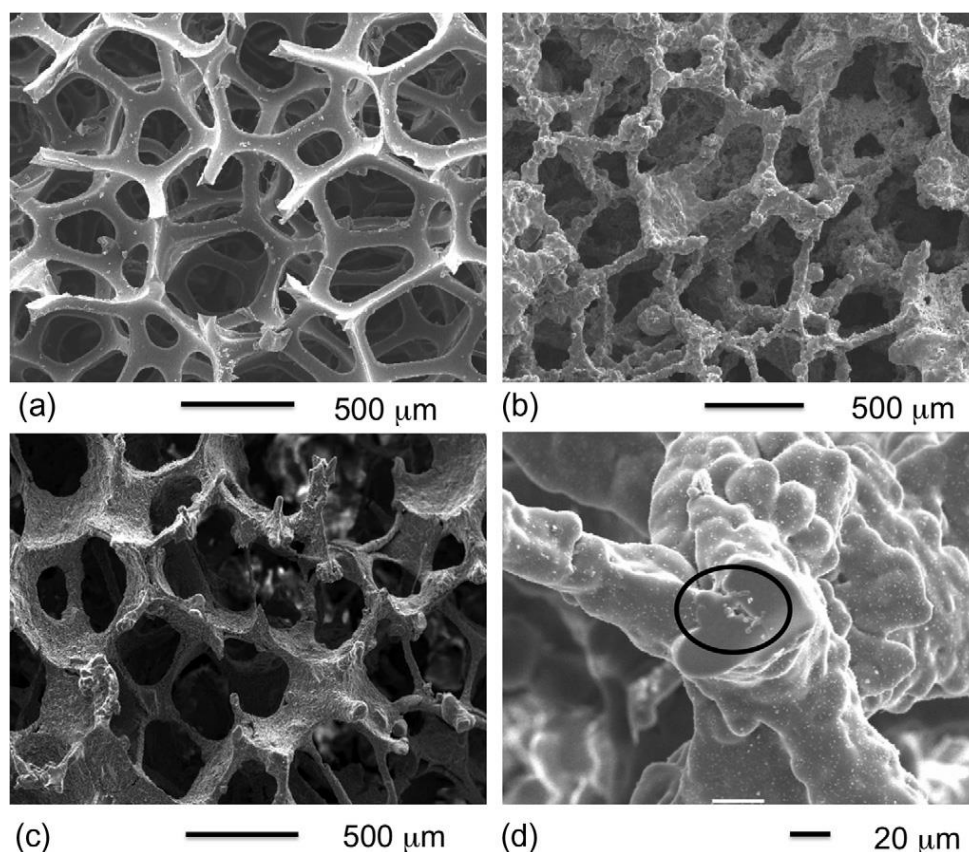
Replikační technika

Výroba makroporézní keramiky replikační technikou se datuje do počátku roku 1960, kdy začali Schwarzwaldler a Somers používat polymerní houby jako šablony pro přípravu keramických buněčných struktur s různou velikostí pórů a s různým chemickým složením [13].

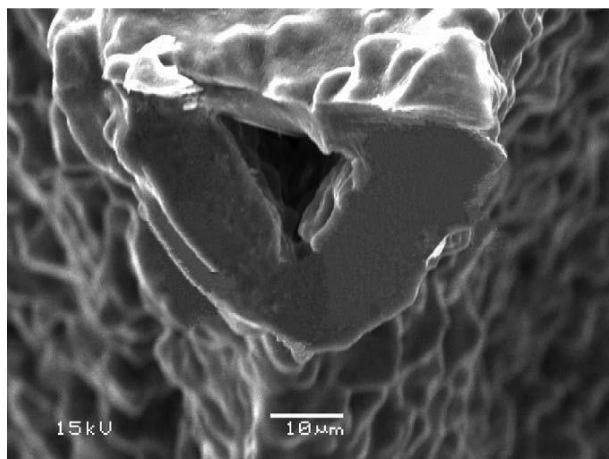
Vzájemné propojení pórů může být zlepšeno použitím obětní polyuretanové pěny místo kuliček. K vytvoření porézního skla se pěna ponoří do suspenze, která obsahuje částice skla, a tyto částice přilnou k pěnové podpoře a vytvoří tak její plášť. Pěna musí být dostatečně pružná, aby se při vymačkávání suspenze vracela do původního tvaru, a při výpalu nesmí docházet k prudkému vývoji plynu nebo k velkým rozměrovým změnám, protože tím by docházelo k poškození keramické vrstvy ulpívající na polymerní pění. Vhodnými materiály polymerních pěn jsou např. polyvinylchlorid (PVC), polyuretan (PU) nebo polystyren (PS) [1] [15].

Cílem je, aby po slinování mělo sklo tvar pěny. Polymer musí být dobře pokrytý částicemi, ale přebytečný prášek musí být z pěny vymačkán, např. ručně nebo pomocí dvou válců, jinak by způsobil vznik uzavřených pórů [3]. Takto připravený polotovár musí být vysušen na vzduchu nebo v peci. Poté jsou materiály zahřívány na teploty 250°C pro spuštění pyrolýzy polyuretanové pěny, k jejímu vyhoření dochází mezi teplotami 300-800°C a následně jsou po dobu 3 hodin slinovány při teplotách 1000-1500 °C. Touto metodou lze vyrobit vysoce porézní keramiky s pórovitostí 40-95% s velikostí pórů 200 μm až 3 mm [1] [3] [10] [13].

Na Obr. 8 (b) je zobrazena výsledná struktura bioaktivního skla se složením ICIE 16 (49,46 mol% SiO_2 ; 36,27 mol% CaO ; 6,6 mol% Na_2O ; 1,07 mol% P_2O_5 a 6,6 mol% K_2O). V tomto případě nebyla polyuretanová pěna dostatečně pokryta částicemi Bioglass 45S5, což vedlo k vytvoření příliš tenké vrstvy sklo-keramiky v průběhu slinování. Nevýhodou této metody je vznik duté pěnové vzpěry po odstranění polymeru (Obr. 8 (d) a 9), což má za následek nižší hodnoty mechanických vlastností, než jaké by se daly očekávat. Nicméně výsledné vlastnosti porézní keramiky záleží také na vhodně zvolené polyuretanové pěně a optimálním množství skleněných částic v suspenzi [3].

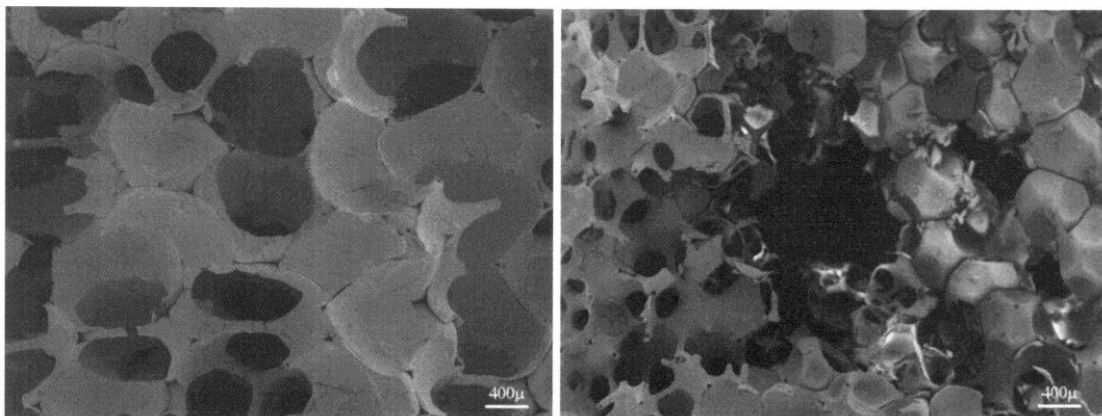


Obr. 8 SEM snímky: a) polyuretanová pěna s velkými a dobře propojenými póry, b) porézní sklo se složením ICIE 16 po odstranění polyuretanové pěny a následném slinování, c) porézní bioaktivní sklo vyrobené replikační technikou s použitím částic Bioglass 45S5, d) průřez vzpěrou s vnitřní dutinou [3]



Obr. 9 Detail duté nosné vzpěry z částic Bioglass 45S5 spékaných při 1000°C po dobu 1 hod. [14].

Pro keramickou pěnu vyrobenou tímto způsobem je charakteristický obsah velkého množství mikrotrhlin na trámečkách, které zde vznikají během odpařování polymerové pěny. Dále také vznikají defekty způsobené nedostatečným pokrytím pěny částicemi, dochází k tvorbě neuzavřených trámečků nebo rozsáhlejších dutin ve struktuře. Naopak také dochází ke vzniku uzavřených dutin důsledkem nedostatečného vymačkání suspenze z polymerní pěny. Oba případy defektů lze vidět na Obr. 10 [15].

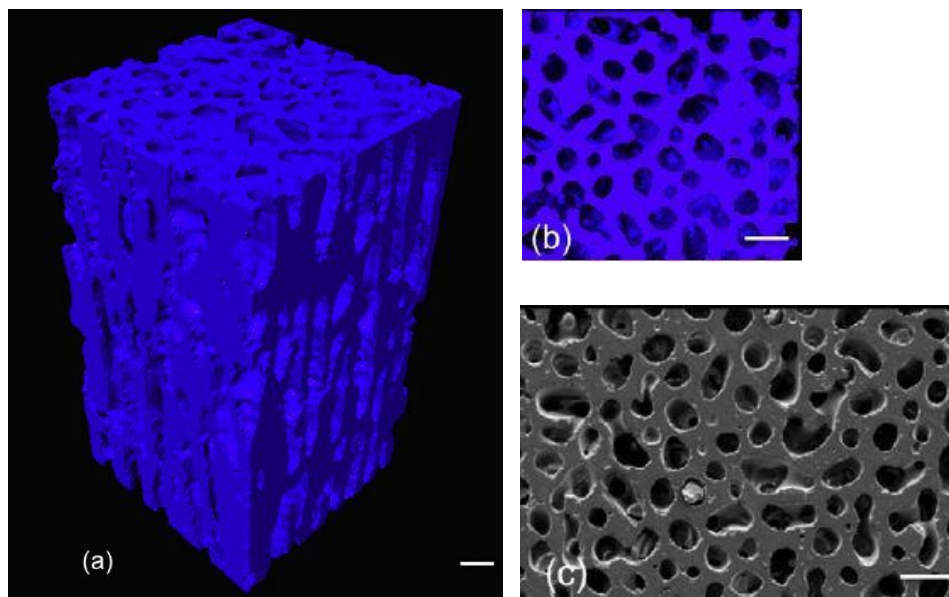


Obr. 10 Defekty ve struktuře: vlevo zaplněné póry, vpravo rozsáhlá dutina [15].

Metoda freeze casting

Místo polymerní šablony lze použít také ledové krystalky. Touto metodou můžeme řídit směr mrznutí i ochlazovací rychlosti, a tím i orientaci pórů. Led se odstraňuje sublimací, aby se zabránilo praskání před slinováním. Na Obr. 11 můžeme vidět bioaktivní porézní sklo se složením 13-93 s velikostí částic < 5 μm, které bylo vyrobeno metodou freeze casting. Když byla samotná voda použita jako rozpouštědlo, vytvořila se lamelární struktura s maximální šířkou pórů 40 μm. Přidání 60 hm% dioxanu do vody mělo za následek vytvoření širších sloupovitých pórů. 2D obrazy vzorků připravovaných metodou freeze-casting, Obr. 11 (b), (c), ukazují,

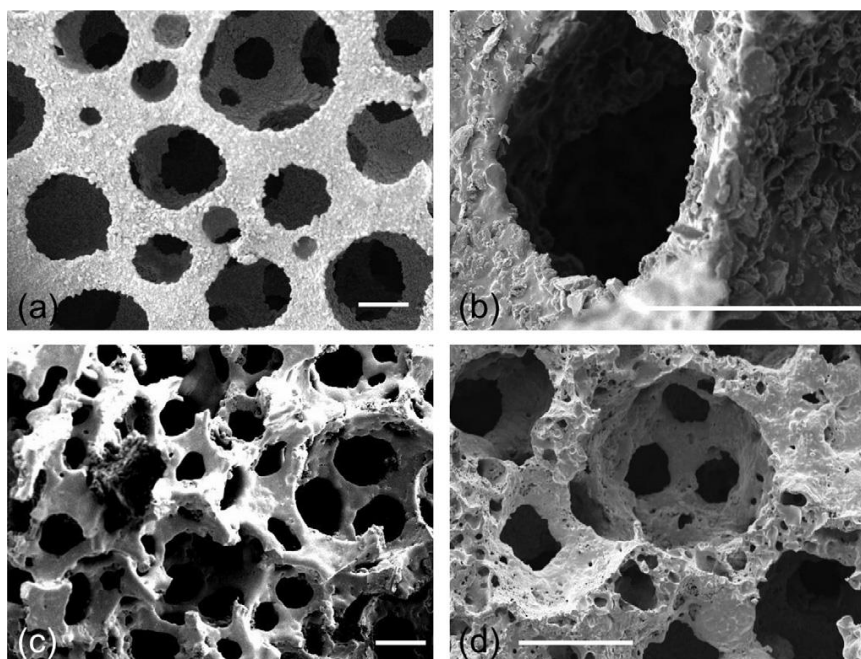
že existuje spojení pórů i kolmo ke směru odvodu tepla. Dosud není známo, zda jsou počet a velikost těchto propojení dostatečné pro růst kosti a její regeneraci [3] [16] [17].



Obr. 11 Bioaktivní sklo vyrobené metodou freeze-casting, jako rozpouštědlo byl použit kamfen. a) 3D obraz, b) 2D obraz řezu kolmo ke směru mrazu, c) SEM obraz průřezu sloupovitých pórů kolmo ke směru mrazu. Měřítka je 100 μm [3].

Proces pění gel-cast

Jemné částice, menší než 38 μm , o složení 13-93 nebo ICIE16 jsou přidány do vody pro vznik suspenze. Poté je přidána povrchově aktivní látka, která za intenzivního mechanického míchání, různými druhy mixérů nebo šlehačů, způsobí napěnění [11]. Dokud se sklo váže na polymerní pěnu, polymerizační reakce způsobuje zvýšení viskozity suspenze. Těsně před „gelací“ je pěna nalita do formy. Aby bylo dosaženo vzájemného propojení pórů, musí být bubliny alespoň tak velké, aby se vzájemně dotýkaly. Při „gelaci“ se z bublin stanou póry, povrchově aktivní film praskne, a tím vzniká propojení mezi póry. Poté se pěna skládá ze skleněných částic v nově vytvořené polymerní matici. Proces odstranění polymeru je stejný jako u replikační techniky. Kompozit je obvykle ohříván a držen na teplotě kolem 300°C, při které dochází k odstranění polymeru. Poté se částice podporují pouze navzájem. Když se teplota zvýší nad T_g , dojde ke slinování částic. Obr. 12 c) a d) zobrazuje vzorek z keramické pěny po slinování. Důležité je, že jednotlivé pěnové vzpěry jsou hladké a částice nejsou rozeznatelné, což vypovídá o dokonalém slinutí [1] [3].



Obr. 12 SEM snímky z procesu pění gel-cast bioaktivního skla (ICIE16): a, b) skleněné částice uvnitř polymerní pěny po polymerizaci monomeru; c, d) po odhoření polymeru a následném slinování; měřítko je 200 μm [3]

Přímá napěňovací technika

Při této metodě je do keramické suspenze přímo vháněn vzduch. Suspenze obsahuje povrchově aktivní látky, které zajistí stabilitu vzduchových bublin a ovlivňují výslednou velikost pórů, tloušťku stěn a zároveň finální mikrostrukturu výrobků. Výsledná pórovitost pěn vyrobených touto metodou se pohybuje mezi 40-93 %, zatímco výsledná velikost pórů je 10-300 μm . Pěny jsou spékány při vysokých teplotách za vzniku vysoce pevné porézní keramiky [1] [15].

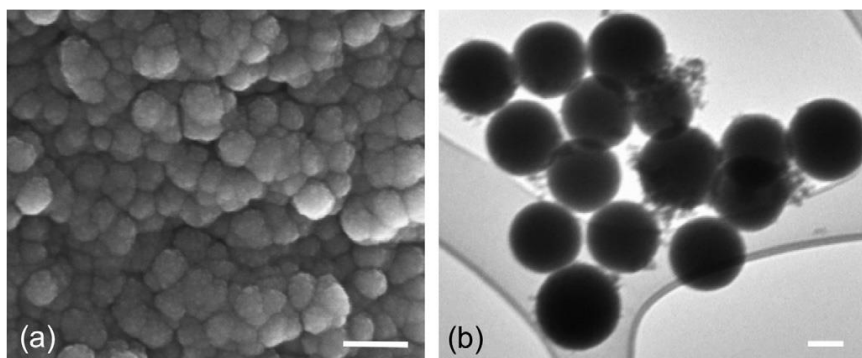
2.3.2 Bioaktivní nosné struktury získané procesem sol-gel

Nosné struktury bioaktivního skla získané tavením mohou být navrženy tak, aby se zabránilo krystalizaci materiálu během slinování. Stačí vyrobit porézní bioaktivní sklo procesem sol-gel. Vzhledem k tomu, že touto metodou se síť oxidu křemičitého začíná tvořit polymerizací již za pokojových teplot, T_g nemusí být pro výrobu porézního skla překročena [3].

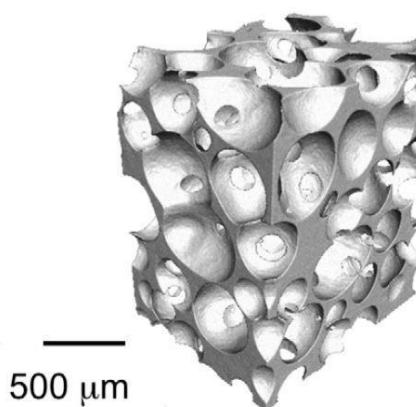
Postup výroby částic bioaktivní pěny jsou popsány výše. Pro vznik bioaktivní pěny je do postupu přidán krok pění. Tento proces začíná použitím běžného katalyzátoru na kyselé bázi pro vytvoření solu, kde je prekurzor TEOS, tetraethoxysilan, hydrolyzován za vzniku Si-OH skupin, a poté je zahájena kondenzace za vzniku sítě SiO_2 . Tvorba pěny sol-gel běžným způsobem trvá několik dní, ovšem u této metody se krok urychlí přidáním fluorovodíkové kyseliny (HF) spolu s povrchově aktivními látkami, takže dochází ke gelaci intenzivním mícháním během několika minut. Poté dojde k nárůstu viskozity a bezprostředně před zgelovatěním se pěna naleje do formy. Hierarchická struktura pórů vznikla propojením makropórů

a strukturální nanoporozity. Je zde několik faktorů, které ovlivňují konečnou morfologii materiálu, ovšem nejzásadněji ji ovlivňuje koncentrace povrchově aktivních látek. Pečlivým slinováním lze dosáhnout pevnosti v tlaku až 2,5 MPa při velikosti pórů 300-600 μm a pórovitosti 82% [3].

Tato technika byla aplikována na několik druhů bioaktivních skel. Obvykle jsou to materiály 58S nebo 70S30C (70 mol% SiO_2 , 30 mol% CaO), ale také bioaktivní sklo se složením 45S5. Bylo zjištěno, že rozložení vápníku u složení 70S30C bylo v rozmezí mikrometrů v celém průřezu vzpěr homogenní [3].



Obr. 13 a) Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu bioaktivního skla vyrobeného metodou sol-gel s katalýzou na kyselé bázi, b) snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu nanočástic bioaktivního skla, měřítko je 100 nm [3].



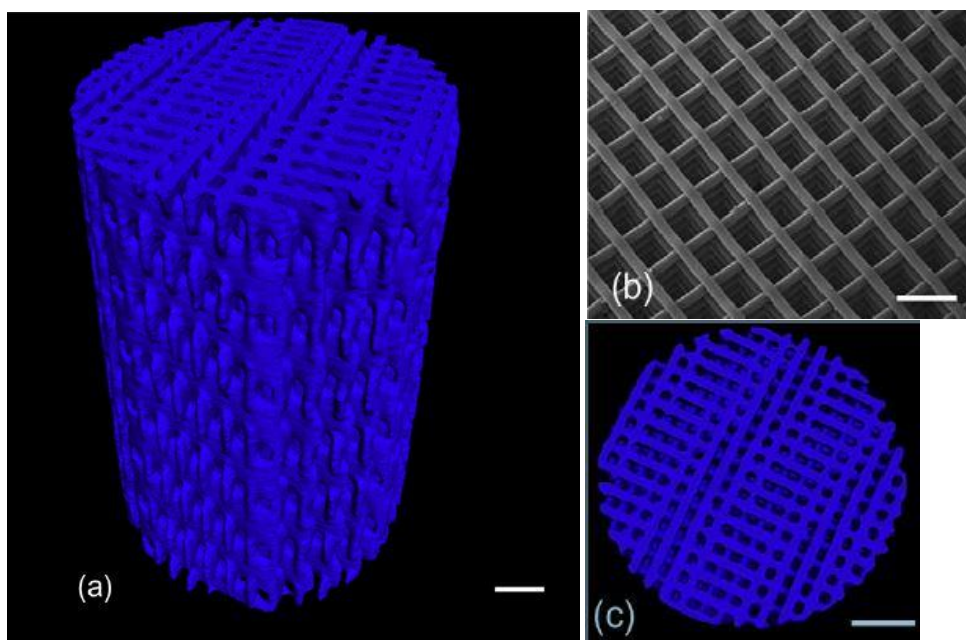
Obr. 14 Porézní bioaktivní sklo získané procesem sol-gel [3]

2.3.3 Bioaktivní nosné struktury získané výrobními technikami

Přestože přímým napěňováním získáme síť pórů, které napodobují spongiózní kost, kontrola velikosti pórů je omezena pouze množstvím použitého surfaktantu, obsahu vody a frekvence míchání. Morfologii pórů lze ovládat přesněji pomocí technik aditivní výroby, které jsou schopny vytvářet porézní skelné materiály vrstvu po vrstvě. Výhodou těchto technik je, že nosné struktury jsou dány (CAD) souborem, který je nahrán do počítačově řízeného programu [3].

Robocasting

V poslední době jsou testovány možnosti výroby porézního bioaktivního skla pomocí 3-D tisku technologií s názvem „robocasting“. Vzorky vyráběné touto technologií mají nosné vzpěry s tloušťkou vyšší než 50 μm a velikost pórů je v průměru kolem 500 μm . Zarovnání řad všech vzpěr bylo tak přesné, že bylo dosaženo pevnosti v tlaku větší než 150 MPa ve směru pórů a 50 MPa ve směru kolmém na kanálky (póry) při pórovitosti rovné 60%. Tyto hodnoty jsou podobné jako u kortikální kosti. Použité bioaktivní sklo mělo označení 6P53B (51,9 mol% SiO_2 ; 9,8 mol% Na_2O ; 18 mol% K_2O ; 15 mol% MgO ; 19 mol% CaO ; 2,5 mol% P_2O_5) s velikostí částic 1,2 μm . Roztok inkoustu byl vytvořen smícháním 30 objem% skleněných částic s 20 hmot% Pluronic F-127 (neiontový povrchově aktivní kopolymer - pojivo) [18]. Inkoust je vytlačován injekční tryskou s průměrem 100 μm a následně je v nádrži, bez namáčení do oleje, pomocí robotu tištěn na substrát hliníku. Po tisku jsou nosné vzpěry sušeny a slinovány při teplotě 700°C [3].



Obr. 15 Bioaktivní sklo zhotovené výrobní technologií robocasting; a) 3-D obraz, měřítko je 500 μm ; b) SEM obraz, měřítko je 300 μm , c) 2-D obraz průřezu, měřítko je 500 μm [3].

Výroba freeze extrusion (FEF)

Tato metoda kombinuje tisk vytlačováním se sušením vymrazováním. FEF byla použita pro výrobu bioaktivního skla s označením 13-93 s 50% pórovitostí, s velikostí pórů 300 μm a mezí pevnosti v tlaku rovnou 140 MPa. Bioaktivní sklo-polymerová pasta s velikostí částic menších než 15 μm je vytlačována a skládána vrstvu po vrstvě v chladném prostředí. Sušení vymrazováním bylo použito pro odstranění vody, která byla v pastě před slinováním při 700°C [3].

Alternativní metodou je selektivní laserové slinování, kde je paprsek laseru veden přes lože s práškem bioaktivního skla a jako pojivo bývá použita

např. kyselina stearová. CAD soubor určuje polohu laseru a tím také, které oblasti jsou slinuty. Když je paprsek laseru zaměřen na částice, které jsou smíchány s kyselinou stearovou, roztaví se a kyselina podle pohybu laseru váže částice k sobě [3].

Aditivní výrobou nosných bioaktivních struktur s relativně nízkým procentem pórovitosti (50-60%) je dosahováno pevnosti v tlaku rovné asi 140 MPa s elastickou odezvou a modulu pružnosti asi 5-6 GPa, což jsou hodnoty srovnatelné s vlastnostmi lidské kortikální kosti [3].

2.4 Povlaky a jejich význam - povlaky na bázi mikrocelulózy

Již více než 30 let jsou bioaktivní skla používána v podobě částic nebo granulí jako materiál nahrazující kost v ortopedických aplikacích a stomatologických ordinacích. Hlavní nevýhodou těchto materiálů je jejich vlastní křehkost, díky které je jejich použití stále omezené, obzvláště když je materiál použit ve formě porézních bioaktivních struktur. Například u kostních aplikací je velmi obtížné s tak křehkým materiálem manipulovat a vyskytuje se zde velká pravděpodobnost selhání nosných struktur po operaci [19] [20].

Efektivní metodou ke zvýšení pevnosti a odolnosti proti vzniku trhliny je nanesení tenké polymerní vrstvy na nosné struktury porézních bioaktivních skel. Vlivem aplikovaného vnějšího zatížení dochází k nukleaci a šíření trhliny skrz nosné vzpěry porézního materiálu. Povlak, příp. fibrily povlaku, prochází postupnou deformací a jsou schopné přemostit hranu trhliny, bránit otevření trhliny a zabránit tak nestabilnímu lomu celé konstrukce. Deformace a trhání povlaku, příp. fibril v tomto povlaku, je zodpovědné za disipaci energie, což způsobuje zvýšení celkové lomové energie. Polymery obvykle vykazují nízký modul pružnosti (pod několik GPa). Z toho důvodu je žádoucí vyvinout biologicky rozložitelný povlak, který má vyšší modul pružnosti, pevnost v tahu i houževnatost. Pro tento účel byly dosud použity různé typy polymerů, ať už přírodních, tak syntetických [19] [20].

Existují dvě kategorie biologicky rozložitelných polymerů: (i) materiály na přírodní bázi, které zahrnují polysacharidy (škrob, chitin, ...) nebo bílkoviny (sója, kolagen, fibrin, hedvábí, ...) a různá bio vlákna jakým je lignocelulóza (strukturní materiál stonků rostlin, který se skládá převážně z celulózy, hemicelulózy a ligninu). (ii) Druhou kategorií biologicky rozložitelných polymerů zahrnují syntetické polymery. Mohou být vyrobeny v kontrolovaných podmínkách, a proto vykazují obecně předvídatelné mechanické i fyzikální vlastnosti jakými jsou pevnost v tahu i tlaku, modul pružnosti i rychlost rozkladu. Další výhodou je kontrola čistoty materiálu. Možná rizika výskytu toxicity nebo infekce jsou u polymerů s vysokou čistotou nižší [6].

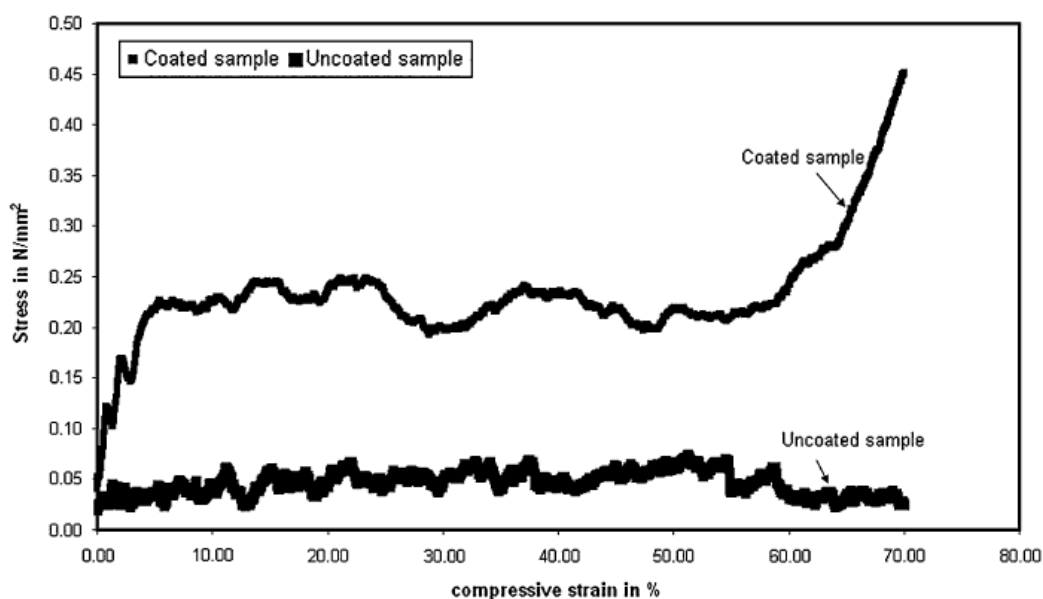
Syntetické polymery

Nejpoužívanějšími syntetickými biologicky rozložitelnými polymery pro 3D nosné struktury ve tkáňovém inženýrství jsou nasycené poly- α -hydroxy estery, zahrnující poly mléčnou kyselinu (PLA), poly glykolovou kyselinu (PGA), stejně jako poly mléčný koglykolidový kopolymer. PLA existuje ve třech formách: L-PLA (PLLA), D-PLA (PDLA) a směs kyseliny D,L-PLA (PDLLA) [6] [21].

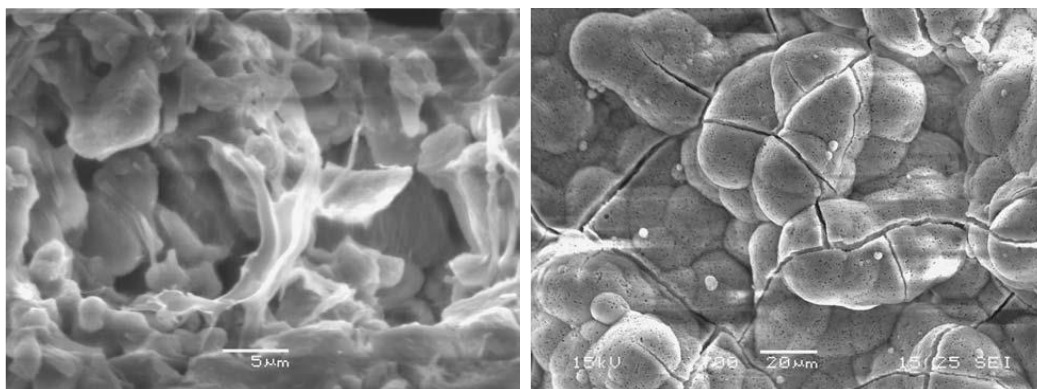
Poly (D, L-mléčná kyselina) - PDLLA

Tento polymer byl díky svým vynikajícím vlastnostem rozsáhle zkoumán jako povlaková vrstva ortopedických materiálů. Kromě své vysoké mechanické stability také vykazuje vynikající biokompatibilitu a osteokonduktivní potenciál v in vivo studiích. PDLLA může být použit v kombinaci s léky, které podporují růst, s antibiotiky nebo působí jako inhibitory trombinu (léčiva snižující srážlivost krve u trombózy nebo embolie) za účelem nalezení lokálně aplikovatelného léku [6] [21].

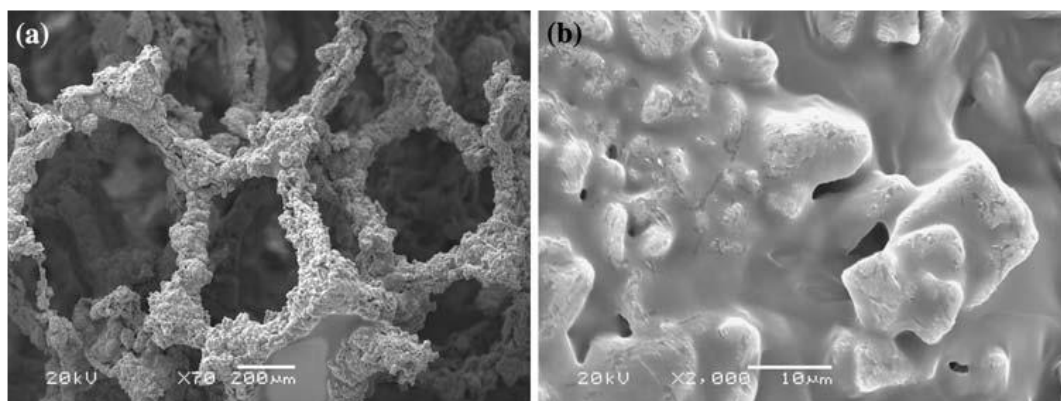
Tlakovou zkouškou, Obr. 16, a zkouškou třibodovým ohybem bylo zjištěno, že po nanesení povlaku PDLLA na bioaktivní porézní sklo byla značně zvýšena houževnatost materiálu, pevnost v tlaku byla asi 7krát vyšší, a zároveň, že fibrily PDLLA také přemostěním působí jako zábrany pro šíření trhliny (Obr. 17 vlevo). Polymerní vrstva pokryla povrch nosných vzpěr a díky existujícím mikrotrhlinám vyplnila také dutinu ve vzpěrách, Obr. 18. Po ponoření tohoto vzorku do SBF tekutiny po dobu 8 týdnů se na povrchu polymerní vrstvy začala tvořit nová vrstva nanokrystalů HA, Obr. 17 vpravo. Očekává se, že tvorba této nanostrukturní vrstvy dále zlepší výsledné mechanické vlastnosti bio skla a zároveň bude sloužit pro efektivní uchycení a šíření osteoblastních buněk [13].



Obr. 16 Graf závislosti napětí (stress) – deformace (strain) zkoušky tlakem (compressive) povlakovaných vzorků (coated samples) polymerem PDLLA a nepovlakovaných vzorků (uncoated samples) [13]



Obr. 17 Vlevo SEM snímek znázorňující povrch přelomeného vzorku Bioglass/PDLLA, lze vidět neporušené fibrily, které přemostují majoritní trhlinu; vpravo SEM snímek povrchu Bioglass 45S5/PDLLA po ponoření do SBF tekutiny po dobu 28 dní ukazuje vytvoření kontinuální vrstvy hydroxyapatitu [13]



Obr. 18 Snímek SEM znázorňující mikrostrukturu Bioglass 45S5 s povlakem PDLLA, a) menší zvětšení, b) větší zvětšení [13]

Polyvinylalkohol - PVA

Polyvinylalkohol je ve vodě rozpustný, biologicky rozložitelný, netoxický polymer, který vzbuzuje čím dál větší zájem u biomedicínských aplikací a to jako konstrukční prvek, např. pro umělé chrupavky, nebo nosné struktury ve tkáňovém inženýrství anebo jako funkční komponenty, např. pro regulační systémy podávání léků [19] [20].

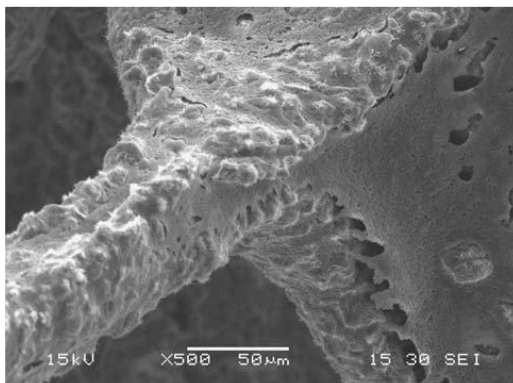
Přírodní polymery

Poly (3 hydroxybutyrát) - PHB

PDLLA byl první biologicky odbouratelný polymer považovaný za vhodný k použití k povlakům porézního bioaktivního skla. V poslední době byl však zkoumán také polymer poly (3 hydroxybutyrát) – PHB, což je přírodní termoplastický polymer produkovaný několika typy mikroorganismů. Kromě jeho biokompatibility a biologické

rozložitelnosti se vyznačuje také vysokou čistotou a piezoelektrickými vlastnostmi, které mohou stimulovat růst kosti a podpořit léčení [13].

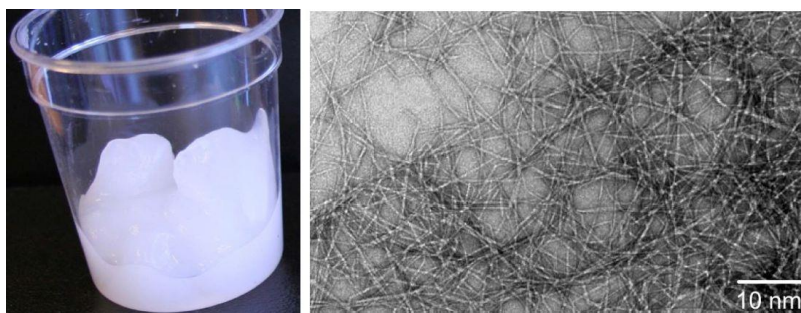
Po zkoumání morfologie i makrostruktury nosných vzpěr před i po povlakování PHB včetně homogenity povlakované vrstvy bylo zjištěno, že povlak není zcela homogenní, jak můžeme vidět na Obr. 19. Pevnost v tlaku povlakovaného vzorku byla mnohem vyšší než u vzorku bez povlaku. Po dvou týdnech ponoření vzorků s polymerní vrstvou do SBF tekutiny byla pozorována rovnoměrná tvorba krystalů HA na povrchu vzorku, což vypovídá o vysoké bioaktivitě materiálu [13].



Obr. 19 SEM obraz znázorňující mikrostrukturu bioaktivního porézního skla pokrytého vrstvou polymeru P(3HB) [13]

Fibrily celulózy - MFC

Celulóza je lineární, hydrofilní polysacharid o vysoké molekulové hmotnosti, který se běžně vyskytuje jako nosná složka ve stěnách rostlinných buněk nebo v pláštěnce mořských živočichů. Mikro vláknová celulóza se získává buď mechanickým rozpadem, nebo kyselou hydrolýzou z buněčné stěny dřeva. Díky výborným vlastnostem, jakou je například netoxicity, biologická rozložitelnost nebo vysoký modul pružnosti (~ 146 GPa), je tento materiál vhodným prostředkem pro posílení bio povlaků. I přesto, že je hydrofilní, MFC umožňuje použití i v kombinaci s hydrofobním polymerem. V mnoha studiích je například dokázáno výrazné zlepšení mechanických vlastností při použití PVA povlaků v kombinaci s mikro vláknovou celulózą. Nicméně MFC je teprve v poslední době považována za vhodný povlak pro bioaktivní skla [19] [20] [22].



Obr. 20 Vlevo MFC gel, vpravo TEM detail fibril MFC [22]

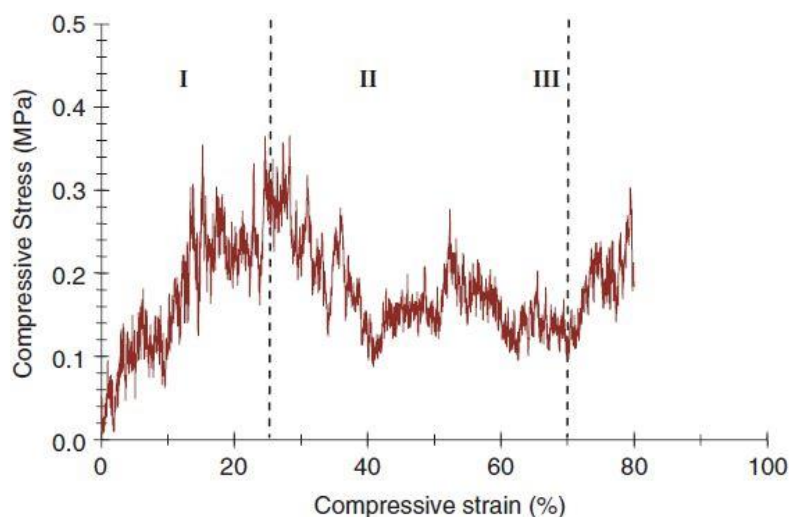
2.5 Mechanické vlastnosti keramických pěn

Užitné vlastnosti buněčných struktur závisí na materiálu, ze kterého jsou vyrobeny, na jejich relativní hustotě a vnitřní geometrické struktuře. Od toho se také odvíjí možnosti jejich aplikací, a proto je důležité propojit fyzikální vlastnosti buněčných struktur vzhledem k jejich hustotě a komplexní mikrostruktuře [23].

Doposud bylo běžné odhadovat mechanické vlastnosti keramických pěn pouze zkouškou v tlaku, někteří autoři popisují také zkoušku tříbodovým nebo čtyřbodovým ohybem. Komplikace při testování keramických pěn nastává při upevnění vzorku do upínacího přípravku zkušebního stroje mezi podpěry tak, aby bylo zabráněno jeho předčasnému rozdrčení. Obvykle se na rozhraní mezi válcovou podporou a povrch vzorku vkládá tenká fólie vyrobená z polymerního materiálu, který musí být dostatečně pevný a tuhý, ale ne příliš, aby byl zajištěn optimální přenos zatížení. V dnešní době neexistuje mnoho publikací, které by uváděly údaje o zkoušce tahem pěnových keramických materiálů [24] [25].

Zkouška tlakem

Pěnové materiály mají tendenci praskat postupně od tenčích vhodně orientovaných trámečků, kde se koncentruje napětí, a proto má deformační křivka zubatý tvar. Dá se rozdělit do třech režimů, Obr. 21. V první fázi křivka narůstá, dokud nedosáhne hodnoty maximálního napětí. Toto napětí způsobí lom nejsilnějších křehkých vzpěr z hlediska celé struktury, což má za následek vznik klesajícího sklonu křivky označeného jako fáze II. Ve stádiu III dochází opět k nárůstu napětí způsobeného zhuťňováním porušených vzpěr buněčné struktury, což je typický průběh při tlakovém zatížení porézních materiálů [10] [14].



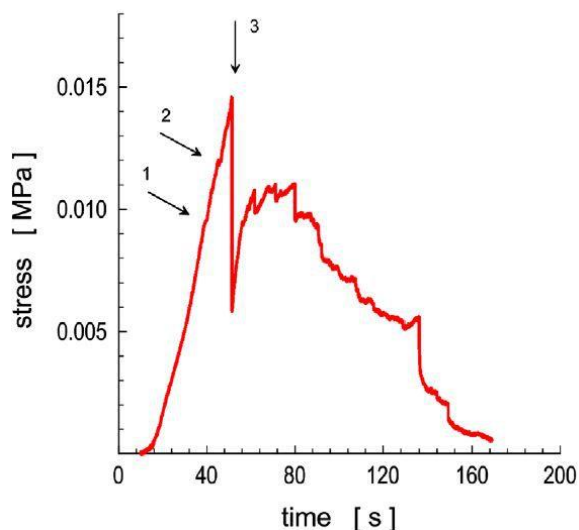
Obr. 21 Typická křivka napětí (compressive stress) - deformace (compressive strain) pro tlakovou zkoušku keramické pěny Bioglass 45S5 [14]

Zkouška tahem

Zkoušení porézních keramických materiálů zkouškou v tahu vždy přináší obtíže. Je zde nutné zajistit efektivní přenos zatížení a vyrovnaní vzorku vzhledem k ose zatěžování, což v případě keramické pěny není jednoduchým úkolem. Kvůli křehkosti tohoto materiálu není možné jej uchytit do upínacích čelistí stroje klasickým způsobem, tj. použít přípravky na základě tlaku, tření, závitového spoje či jejich kombinaci. Jedinou možností v tomto případě je využít adheze vyvolané některým druhem lepidla nebo pryskyřice [24] [25].

Další komplikace nastává při měření deformací (prodloužení). Čtení hodnot deformace pomocí posuvu příčnicku není vhodné, stejně tak jako umístění kontaktů tenzometru přímo na vzorek, protože by mohlo nastat poškození povrchu vzorku. Z tohoto důvodu je nutné použít bezkontaktní metody měření deformací, jakými jsou například digitální obrazová korelace, laserová (bodová) interferometrie (ESPI) a další [15] [24] [25].

U tahového zatížení porézního keramického materiálu lze pozorovat lineární zvyšování zátěžné síly až do lomu první vzpěry nejvhodněji orientované vzhledem k působícímu napětí (označeno šipkou 1 na Obr. 22). Poté následuje porušení několika dalších vzpěr (označeno šipkami 1 a 2 na Obr. 22), což ovšem nevede k celkovému porušení vzorku, a tudíž je nutno dále zvyšovat zátěžnou sílu. Dosažením maximálního napětí vzniká akumulace deformační elastické energie ve struktuře, což vede ke kritickému poškození několika vzpěr buněčné stěny. Tento jev lze na křivce pozorovat nestabilním poklesem napětí (označeno šipkou 3 na Obr. 22). Poté si část struktury ještě zachovává svoji celistvost, což vede k mírnému dočasnému nárůstu zátěžovací síly. Nakonec dojde k postupnému lomu zbývajících vzpěr a tedy k porušení celého průřezu [24].



Obr. 22 Charakteristická závislost napětí (stress) na čase (time) materiálu Bioglass 45S5 zatěžovaného v tahu [24]

3 CÍLE PRÁCE

Pěnová struktura s otevřenou porozitou připravená replikační technikou z biokompatibilního prášku Bioglass představuje jednu z velmi perspektivních bioinženýrských aplikací s potenciálem dočasného nahrazení struktury kostní dřeně. Na základě studia literatury se přitom ukázalo, že pro tyto materiály nejsou k dispozici parametry charakterizující jejich odezvu při mechanickém tahovém zatěžování. Jedním z důvodů je jejich extrémně vysoká křehkost ztěžující manipulaci se vzorky a jejich upnutí a rovněž ještě ne zcela akceptovaná metodika zkoušení. S ohledem na tyto skutečnosti lze cíle práce formulovat následovně:

1. Zvládnout replikační techniku přípravy vzorků různé geometrie s porozitou odpovídající bioinženýrským aplikacím.
2. Připravit tak reprodukovatelně porézní strukturu u vzorků s geometrií vhodnou pro mechanické zkoušení.
3. Vyvinout a aplikovat postup přípravy polymerních povlaků na základní strukturu, a to samotné PVA, PVA + 5% MFC a PVA + 10% MFC.
4. U všech připravených struktur provést reprezentativní zkoušky v tlaku a vyhodnotit pevnost v tlaku.
5. U všech připravených struktur provést reprezentativní zkoušky v tahu a vyhodnotit pevnost v tahu.
6. Získaná data použít k interpretaci - diskuzi vlivu povlaku, naneseného na strukturu bioskla, na mechanickou odezvu porézních struktur. K těmto účelům použít snímky lomových ploch.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

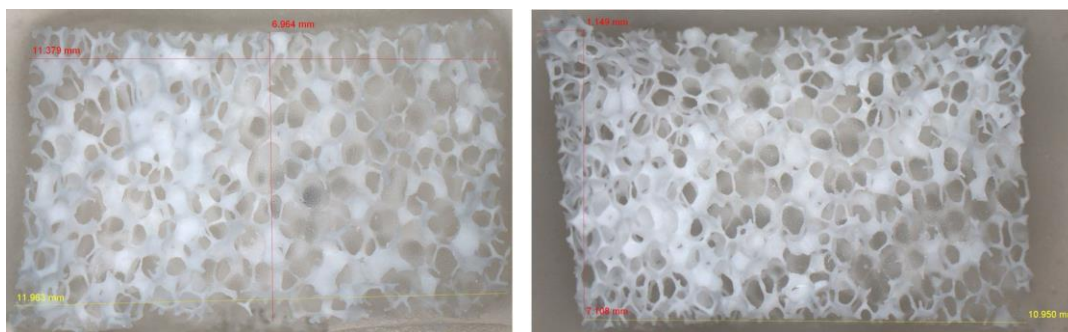
4.1 Použitý materiál – Bioglass® 45S5

Pro přípravu porézního bioskla byl použit materiál Bioglass® 45S5, dodaný firmou Schott Vitrixx Glass, Německo. Materiál byl dodán v podobě skelného prášku, sklo bylo tvořeno ze směsí následujících oxidů: 45 hm% SiO₂; 24,5 hm% Na₂O; 24,5 hm% CaO a 6 hm% P₂O₅. Průměrná velikost částic činí 4 μm (d₅₀: (4.0 ± 1.0) μm, d₉₅: ≤ 20 μm). Hustota tohoto materiálu je 2,7 g/cm³ [8].

Hlavní výhodou materiálu Bioglass je jeho vysoká bioaktivita, zatímco mezi nevýhody patří křehkost a nízká odolnost proti šíření trhliny. Ohybová pevnost tohoto materiálu se pohybuje v rozmezí 40-60 MPa, což není pro nosné aplikace dostačující. Jeho Youngův modul je 30-35 GPa, to je hodnota velmi blízká kortikální kosti. V porovnání s ostatními skly je Bioglass poměrně měkký, takže ho lze obrábět, nejlépe diamantovými nástroji, nebo pomlít na prachové částice [8].

Při výrobě tohoto materiálu se klade vysoký důraz na čistotu. Množství nečistot těžkých kovů, jakými jsou olovo, bismut, arsen, cín, kadmium, měď nebo stříbro, je menší než 50 ppm [8].

Bioglass 45S5 je výtečným bioaktivním materiálem, což znamená, že při kontaktu s tělní tekutinou se přeměňuje na hydroxyapatit, což je hlavní neorganická složka kostí a zubů. Postupně dochází k přichycování kostních buněk k povrchu tohoto materiálu a nakonec k vytvoření kostní tkáně. Pro tyto výhodné vlastnosti je Bioglass 45S5 považován za slibný materiál pro náhradu kostních tkání po poranění [15]. V dnešní době je materiál Vitrixx® Bioactive Glass běžně přidáván do kosmetických přípravků [8].



Obr. 23 Snímky vzorků keramické pěny Bioglass 45S5 pro tahovou zkoušku

4.2 Postup výroby replikační technikou

Pěnová struktura byla připravována replikační metodou. Použitý postup byl realizován podle schématu na Obr. 24.

Nejprve byla kádinka důkladně očištěna acetonem a následně byla usušena v sušárně při teplotě kolem 40°C. Poté bylo do kádinky nalito 50 ml vody a za stálého míchání magnetickým míchačem byla voda ohřívána na ohříváči Heidolph MR Hei-Tec na teplotu 90°C. Po dosažení této teploty byly do vody nasypány 2g polyvinyl alkoholu (PVA), který byl před tím odvážen na váze DENVER INSTRUMENT s přesností 0,01 g. PVA, $\rho = 1,269 \text{ g/cm}^3$ (Sigma Aldrich Chemie GmbH, Německo),

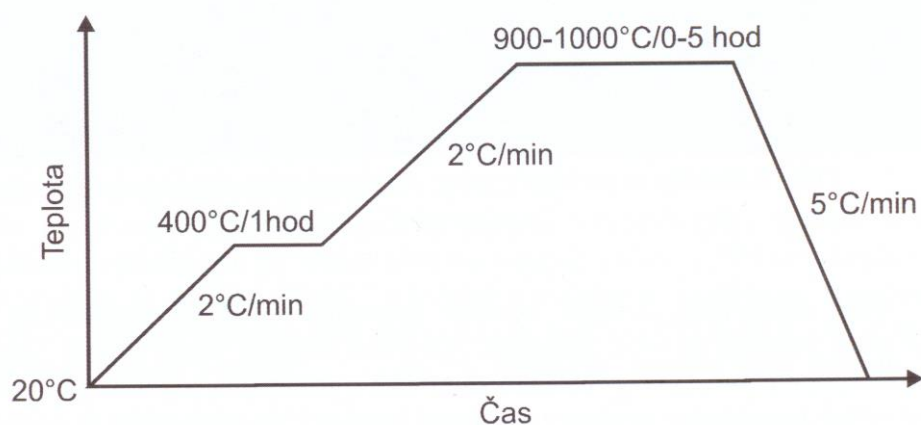
byl použit jako pojivo pro přípravu břechky s keramickými částicemi. Po úplném rozpuštění této látky ve vodě, které trvá asi 1 hodinu, bylo do roztoku postupně nasypáno 13,5 g prášku Bioglass 45S5, přičemž byla rychlost míchání zvýšena z 350 otáček/min na 700 ot/min. Částice bioaktivního skla se ve vodě rozptýlovaly asi 1,5 hodiny a poté bylo ohřívání vypnuto. Mezitím byla PUR pěna o velikosti pórů na lineární palec rovných 45 (Eurofoam, Německo) odporově ohříváním drátem nařezána na vzorky pro zkoušku tlakem s rozměry 13x13x13 mm a na vzorky určené pro zkoušení tahem s rozměry 16x10x30 mm.

Namáčení vzorků v břechce bylo zahájeno po úplném zchladnutí suspenze. Polymerní pěna byla vždy do suspenze ponořena asi po dobu 10 s, poté vždy následovalo ruční vymačkání přebytečné suspenze a tento proces se ještě jednou opakoval. Dále byly vzorky sušeny v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny. Celý postup, který sestával z namáčení a vymačkávání suspenze ze vzorků a sušení vzorků v sušárně, se ještě jednou opakoval pro dosažení homogenního pokrytí polyuretanové pěny částicemi bioaktivního skla. Nakonec byly vzorky slinovány při teplotě 1000°C.

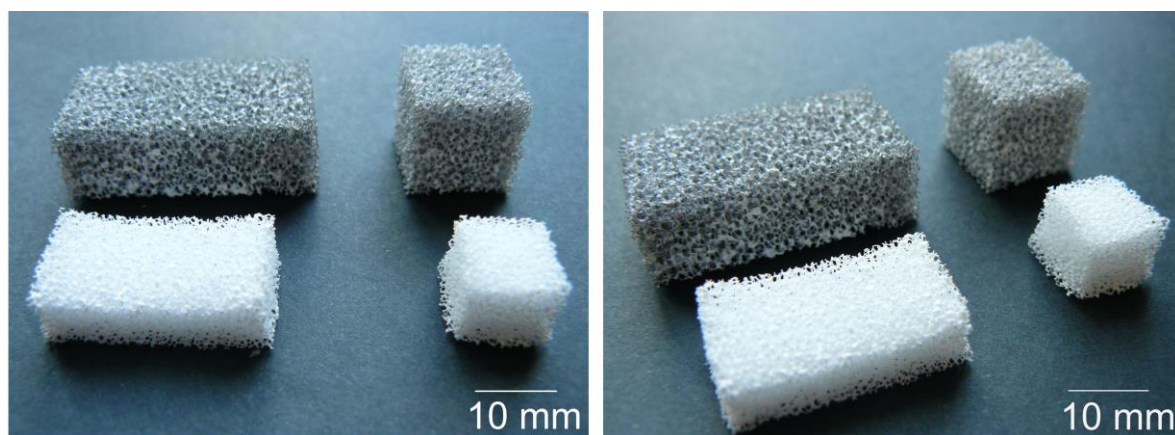


Obr. 24 Postup výroby keramické pěny replikační technikou [14]

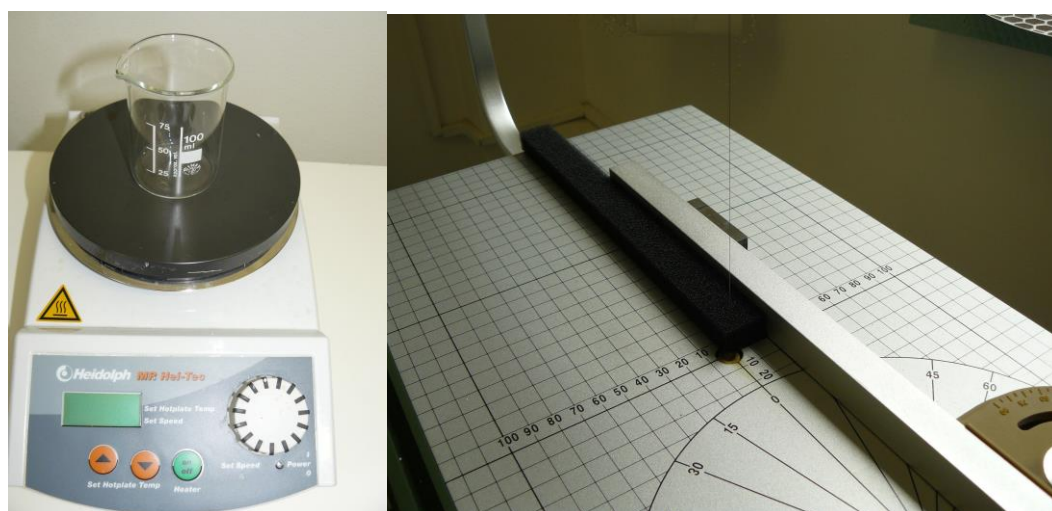
Proces tepelného zpracování vysoce porézního bioaktivního skla Bioglass 45S5 je znázorněn na Obr. 25. Pro vyhoření polymeru byla naprogramována podle diagramu teplota 400°C. Sintrování bylo realizováno při teplotách v rozmezí 900 až 1000°C. Rychlosti ohřevu a chlazení byly naprogramovány na 2°C/min a 5°C/min [10] [15].



Obr. 25 Teplotní režim použitý při výpalu vysoce porézní keramiky z Bioskla 45S5 [15]



Obr. 26 Příklad polotovaru pro keramickou pěnu a následný hotový vzorek keramické pěny z materiálu Bioglass 45S5



Obr. 27 Vlevo magnetická míchačka s ohříváčem, vpravo řezání PUR pěny odporově ohříváním drátem

4.3 Příprava povlaků

Připravené vzorky byly rozděleny do 4 souborů, jeden soubor byl ponechán pro zkoušky nepovlakovaných vzorků, další tři byly použity pro zkoušení různých druhů povlaků. Na část vzorků byl tedy nanesen povlak pro následné zkoumání jeho vlivu na mechanické vlastnosti materiálu v porovnání s nepovlakovaným materiálem.

Vzorky byly povlakovány následujícími materiály:

- PVA – polyvinylalkohol. Nejprve bylo nutno rozpustit ve vodě, jejíž teplota činila 90°C, za stálého míchání 1 g PVA. Rozpouštění trvalo asi hodinu. Po vychladnutí roztoku na pokojovou teplotu byly do něj vzorky na 10 s ponořeny a poté byly vyjmuty a sušeny při 50°C po dobu 24 hodin. Poté bylo provedeno druhé ponoření vzorků, aby bylo zaručeno vytvoření kontinuálního povlaku kolem povrchu vzpěr keramické pěny.
- 95 hm% PVA + 5 hm% celulózy. Druhý typ povlaku byl zhotoven ponořením keramické pěny do roztoku obsahujícího 50 ml H₂O, do které bylo po dosažení teploty 90°C nasypáno 0,95 g PVA, které se rozpouštělo asi hodinu. Poté bylo do roztoku přidáno 2,5 g MFC gelu, který obsahoval 0,05 g celulózy. Asi po 15 minutách byla směs PVA/MFC vložena do přístroje, v němž byly částice promíchávány působením ultrazvukových vln, a nakonec byla po dobu 1 hodiny opět mechanicky míchána. Poté byly vzorky do tohoto roztoku ručně nořeny na dobu 10 s, a po vyjmutí následovalo sušení při 60 °C po dobu 24 hodin.
- 90 hm% PVA + 10 hm% celulózy. Poslední druh povlaku byl vytvořen ponořením vzorku do roztoku obsahujícího 50 ml H₂O; 0,9 g PVA a 0,1 g celulózy. Roztok byl vytvořen stejným způsobem, jako je uvedeno v předchozím odstavci, stejně tak namáčení a sušení vzorků bylo provedeno stejným způsobem, jak již bylo uvedeno.

4.4 Charakterizace struktury

Určení relativní hustoty a porozity

Po změření a zvážení vzorků byla vypočítána hustota a porozita dle následujících vztahů:

- Pro nepovlakované vzorky:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_b}\right) * 100$$

, kde ρ_b je hustota objemového vzorku materiálu Bioglass 45S5 (předpokládá se 2,7 g/cm³) a ρ_s je

hustota vzorku: $\rho_s = \frac{m}{V}$, hmotnost vzorku dělená jeho objemem [20].

- Pro povlakované vzorky:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_b} - \frac{\rho_{cm}}{\rho_{ct}} \right) * 100$$

, kde ρ_{cm} je hustota povlaku měřená pro každý vzorek následující rovnicí:

$$\rho_{cm} = \frac{w_f - w_i}{V}$$

, kde w_i je počáteční hmotnost vzorku bez povlaku, w_f je konečná hmotnost povlakovaného vzorku a V je objem

ρ_{ct} je teoretická hustota povlaku vypočítaná dle vztahu:

$$\rho_{ct} = X_{MFC} \cdot \rho_{MFC} + X_{PVA} \cdot \rho_{PVA}$$

, kde X_{MFC} a X_{PVA} představují hmotnostní zlomky MFC a PVA a ρ_{MFC} a ρ_{PVA} představují jejich hustoty. Předpokládaná hodnota ρ_{MFC} se rovná 1,14 g/cm³ [20].

Světelná mikroskopie

Kvantitativní hodnocení velikosti pórů a tlouštěk vzpěr ve vzorku bylo provedeno za použití obrazové analýzy (ImageJ software) při menším zvětšení získaném pomocí optického stereomikroskopu Olympus SZ61 vybaveného digitální kamerou Olympus ColorView III s rozlišením 5 Mpx. Pomocí zaznamenaných digitálních snímků lomových ploch byly rovněž vyhodnoceny rozměry vzorků v místě lomu, které následně sloužily pro určení pevnosti v tahu vzorků z keramické pěny.

Rastrovací elektronová mikroskopie

Lomové plochy a mikrostruktura vzorků, včetně pomylných povlaků (a filmů) byla detailněji analyzována pomocí rastrovacích elektronových mikroskopů Lyra3, TESCAN (Česká republika) a FEG-SEM Zeiss Ultra Plus (Německo). Z důvodu nevodivosti studovaného materiálu byly vzorky před pozorováním pozlaceny nebo pouhličeny, v případě pozorování zpětně odraženými elektrony.

4.5 Mechanické zkoušky

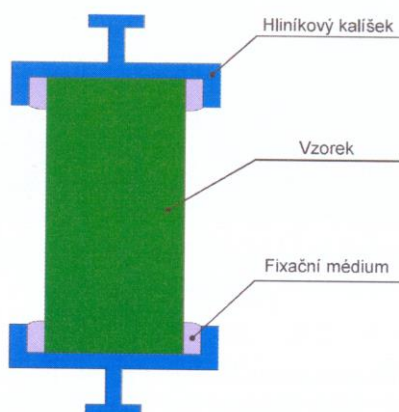
Zkouška tlakem

Pro tlakovou zkoušku pěnové keramiky byl použit jednoosý elektromechanický zkušební stroj Istron 8862 (Instron®, USA). Velikost aplikované konstantní rychlosti zatěžování činila 0,5 mm/min, pro přesná měření síly byl použit snímač o kapacitě 2 kN. Mezi zatěžovací plochu vzorku a stroje byla vložena pryžová podložka o tloušťce asi 1 mm. Tato podložka sloužila k rovnoměrnějšímu přenosu síly z dosedací plochy tlakové desky stroje na vzorek, k redukci vlivu nerovností vyskytujících se na povrchu vzorku a k zabránění nežádoucího dřívějšího poškození vzorku při manipulaci na dosedací plochy tlakových desek.

Zkouška tahem

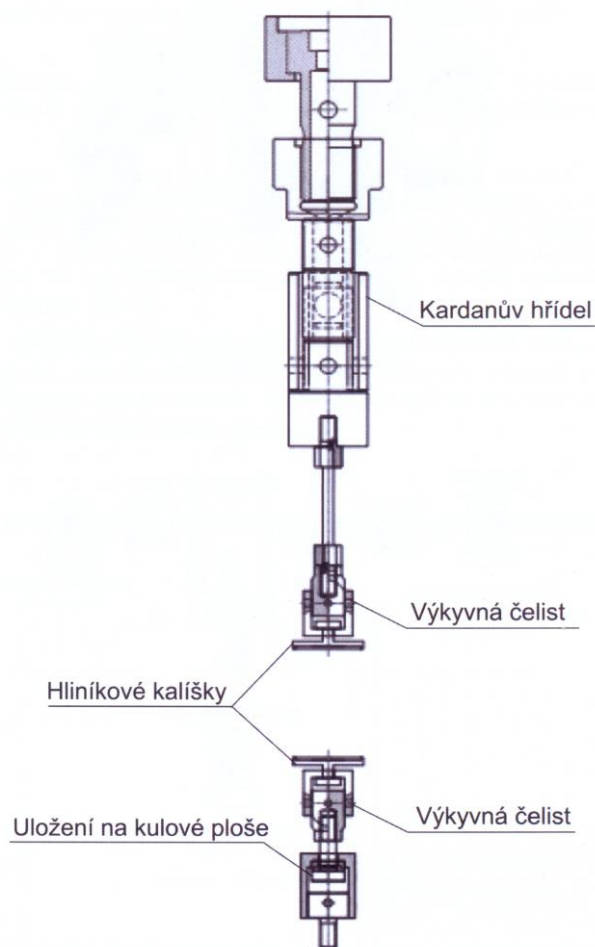
Pro tahovou zkoušku byl použit jednoosý zkušební stroj Zwick/Roell Z050 se snímačem síly o kapacitě 1kN s aplikovanou konstantní rychlostí zatěžování, jejíž hodnota se rovnala 0,5 mm/min. Pro měření prodloužení vzorků byla použita digitální obrazová korelace, využívající monochromatický laserový paprsek (Dantec, Německo) [15].

Pro realizaci samotné zkoušky byly použity hliníkové kalíšky opatřené čepem vyvinuté pro zkoušení křehkých materiálů v tahu. Konce vzorku byly do přípravku zality pomocí samopolymerizující bazální pryskyřice Duracryl Plus značky Spofa Dental (Česká republika). Tento způsob fixace vzorku zajišťoval přesné uchycení do rámu zkušebního stroje, aniž by došlo k předčasnému poškození vzorku. Pro umístění vzorku a kalíšku přesně do zatěžovací osy byl kalíšek upnut do kovové svorky a po nalití pryskyřice byl vzorek ustaven doprostřed kalíšku při současném dosažení rovnoběžnosti svislých hran s kovovou měrkou. Tímto způsobem uchycení byl odstraněn vliv nerovností, které se vyskytovaly na plochách vzorku zalívaných do kalíšku. Tyto nerovnosti byly způsobeny ruční výrobou keramické pěny a nebylo možné je s ohledem na extrémní křehkost materiálu nijak zhladit. Po zafixování jedné strany materiálu byl vzorek umístěn do horní části speciálně upraveného těla měřicího mikroskopu. Do spodní části byl položen hliníkový přípravek s polymerizující pryskyřicí a posuvem mikroskopické hlavy směrem k přípravku byla zalita i druhá strana vzorku. Tímto postupem bylo dosaženo jak rovnoběžnosti vzorků se zatěžovací osou stroje, tak souososti čepů kalíšků se zatěžovací osou zkušebního zařízení.



Obr. 28 Uchycení vzorku pro tahovou zkoušku [15]

Takto připravený vzorek byl upnut ve zkušebním zařízení pomocí dvou čelistí, které umožňovaly zasunutí čepů kalíšků. Schéma celkové sestavy uložení kalíšků a vzorku je zobrazeno na Obr. 28 a na následujícím Obr. 29 pak lze vidět schéma celkové sestavy upínacích přípravků v ose zkušebního stroje.

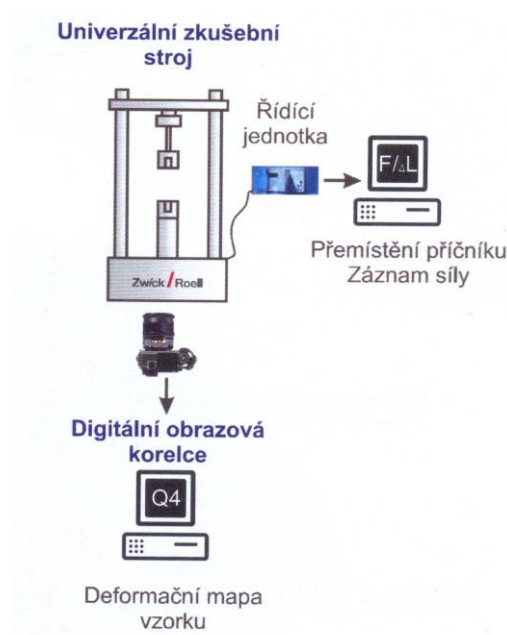


Obr. 29 Schéma sestavy upínacích čelistí pro tahovou zkoušku [15]

Po dokončení zkoušky byla ze záznamu síly na čase vyhodnocena maximální síla v okamžiku lomu, ze které byla po změření hodnot zatíženého průřezu vzorku vypočítána pevnost v tahu dle následující rovnice:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{S}, \text{ kde } F_{max} \text{ je maximální síla a } S \text{ je průřez vzorku v místě lomu.}$$

Pro měření prodloužení vzorku byla z důvodu křehkosti materiálu použita bezkontaktní metoda digitální obrazová korelace využívající laserové interferometrie zařízení firmy Dantec. Schéma měření lze vidět na Obr. 30.



Obr. 30 Schéma měření prodloužení bezkontaktní digitální analýzou obrazu [15]

Dále byla provedena tahová zkouška materiálů PVA, PVA + 5 hm% MFC a PVA + 10 hm% MFC, jejímž cílem bylo zjištění materiálových vlastností připravených povlaků. Materiály byly ke zkouškám připraveny v podobě tenkých pásků. Zkouška byla provedena na trhacím mikro zkušebním stroji MTS Tytron 250 (USA) s maximální kapacitou snímače síly 200 N. Pro získání filmů byl stejným postupem, jako je uvedeno výše, připraven roztok, který sloužil k povlakování keramické pěny, nejprve z čistého PVA, dále pak PVA + 5 hm% MFC a nakonec PVA + 10 hm% MFC. Dále byla každá ze směsí nalita do teflonové formy a sušena po dobu 24 hodin při teplotě 50°C, čímž byl získán průsvitný film. Ten byl následně ručně nastříhán na pásy o velikosti 60x35 mm. Tloušťka a šířka pruhů byla měřena pomocí digitálního mikrometru Mitutoyo IP56 s přesností $\pm 0,005$ mm.

Podélná deformace byla určena z prodloužení pásku vzhledem k jeho původní délce a modul pružnosti byl získán ze sklonu lineární části křivky napětí-deformace.

5 VÝSLEDKY

Byly vyrobeny a analyzovány 4 sady vzorků keramické pěny Bioglass 45S5 se srovnatelnou porozitou:

1. sada tvořena vzorky bez povlaku
2. sada vzorků s povlakem tvořeným čistým PVA
3. sada vzorků s povlakem PVA + 5% MFC
4. sada vzorků povlakovaných směsí PVA + 10% MFC

Všechna data a výsledky byly shrnuty do tabulek.

5.1 Struktura připravovaných materiálů

V Tab. 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty pórovitosti vypočítané pro všechny vzorky. Hmotnost keramické pěny po nanesení povlaku PVA byla mírně vyšší než u vzorků povlakovaných směsí PVA + MFC. Na první pohled lze pozorovat, že snížení velikosti pórovitosti po povlakování je téměř zanedbatelné, což dokazuje, že rozložení povlaku podél vzpěr porézního vzorku bylo homogenní.

Bez povlaku	PVA-povlak	PVA/5%MFC	PVA/10%MFC
[%]	[%]	[%]	[%]
92,51 ± 0,50	90,22 ± 0,56	90,38 ± 1,49	91,39 ± 1,59

Tab. 1 Průměrné vypočítané hodnoty pórovitosti vzorků bez povlaku a s povlakem

Odhad tloušťky trámečků a povlaku ze snímků SEM

Ze snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu byla asi z 10 až 15 různých míst změřena tloušťka trámečků u vzorků bez povlaku, s povlakem PVA, PVA + 5 hm% MFC a PVA + 10 hm% MFC. Stejným způsobem byla změřena i tloušťka samotných povlaků. Byla vypočítána průměrná hodnota a směrodatná odchylka. Výsledky lze vidět v Tab. 2 a 3. Je zřejmé, že tloušťka povlaku i vzpěr se ve struktuře vyskytuje v poměrně širokém rozsahu hodnot, což může být způsobeno ruční přípravou vzorků, ale také vybranou oblastí měřených trámečků a povlaků.

Tloušťka trámečků bez povlaku [μm]	Tl. trámečků s povlakem PVA [μm]	Tl. Trámečků PVA + 5% MFC [μm]	Tloušťka trámečků PVA + 10% MFC [μm]
92 ± 39,7	104 ± 25,6	87,5 ± 21,2	108 ± 28,1

Tab. 2 Průměrné hodnoty tloušťky trámečků bez povlaku, s povlakem PVA, PVA + 5 hm% MFC a PVA + 10 hm% MFC změřených ze snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu

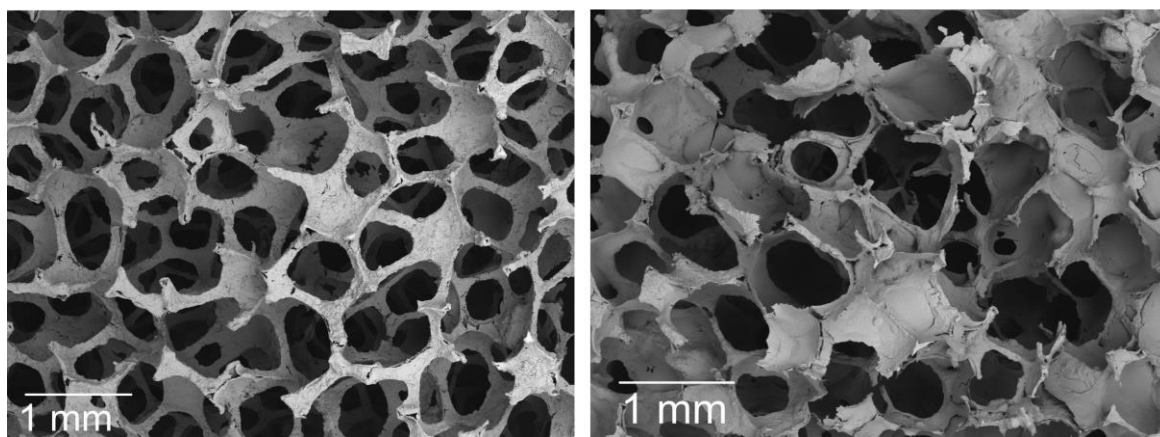
Tloušťka povlaku PVA [μm]	Tl. povlaku PVA + 5% MFC [μm]	Tl. povlaku PVA + 10% MFC [μm]
1,80 ± 0,76	1,41 ± 0,54	1,56 ± 0,84

Tab. 3 Průměrné hodnoty tloušťky povlaku PVA, PVA + 5 hm% MFC a PVA + 10 hm% MFC změřených ze snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu

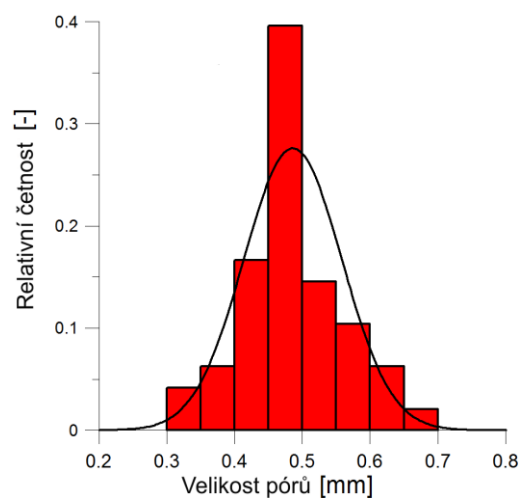
Příklady struktur materiálů lze pozorovat na mikrosnímcích získaných z lomových ploch. Při menším zvětšení snímků pořízených pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (Obr. 31) lze vidět trojrozměrnou vysoce porézní strukturu s propojenými trámečky-vzpěrami, která má střední velikost pórů okolo 500 μm (Obr. 32) a tloušťku vzpěr až 100 μm. Na první pohled je zřejmé, že povlak nezaplňuje strukturu pórů. Pro možnost srovnání struktury všech vyrobených vzorků byla vždy použita stejná PUR šablona s velikostí pórů 45 PPI. Stejně tak jako byl aplikován tentýž počet cyklů namáčení v suspenzi o stálém množství pevné frakce.

Obr. 33 podrobně zobrazuje morfologii jednotlivých trámečků, které jsou tvořeny skelnou fází materiálu Biosklo, která nicméně obsahuje velké množství mikropórů.

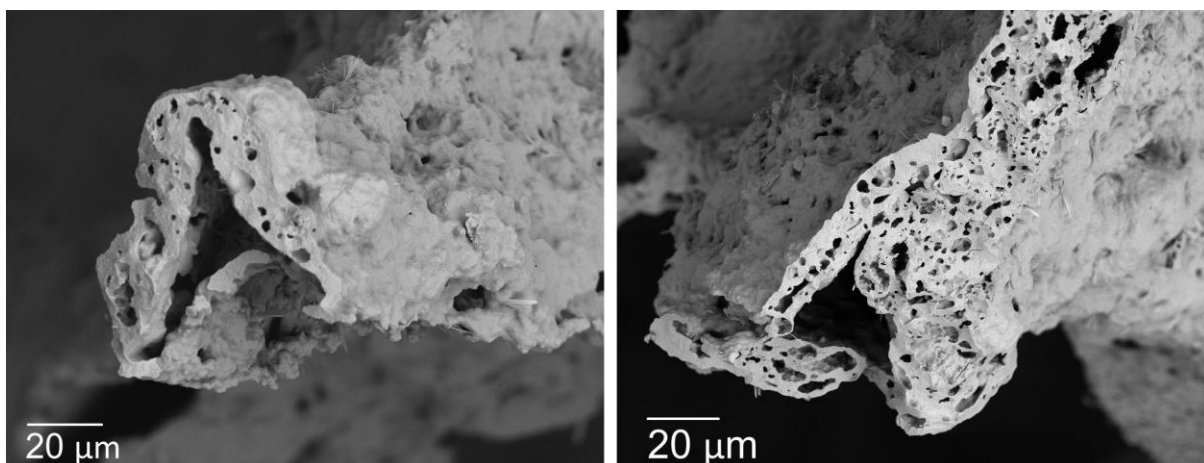
Na Obr. 34 lze vidět detail podpěry, na kterém je patrný povlak ze směsi PVA a PVA + MFC. Detail rozhraní povlaku s keramickou pěnou a detail samotného povlaku PVA + MFC jsou zobrazeny na Obr. 35. Vpravo lze přímo vidět jednotlivé fibrily celulózy.



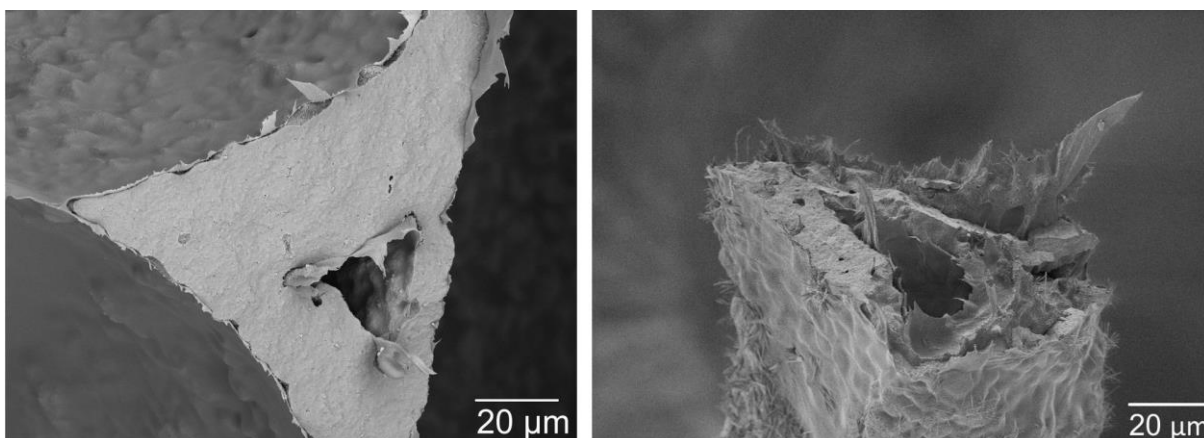
Obr. 31 Struktura keramické pěny Bioglass 45S5, vlevo bez povlaku, vpravo s povlakem PVA + MFC



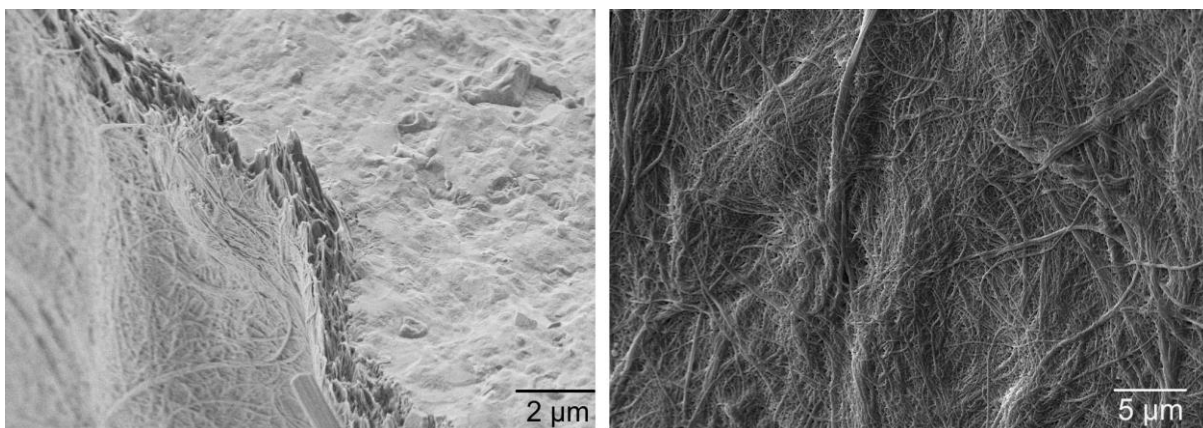
Obr. 32 Závislost relativní četnosti výskytu velikosti pórů ve struktuře získaných ze snímků SEM



Obr. 33 Detail porézní struktury trámečků materiálu Bioglass 45S5



Obr. 34 Vlevo detail trámečku materiálu Bioglass 45S5 s povlakem PVA, vpravo PVA + MFC



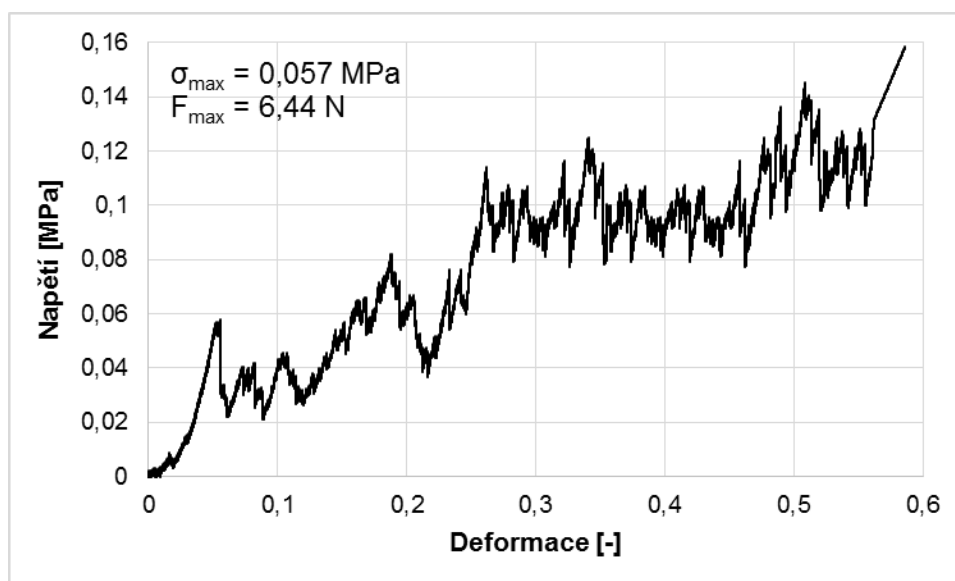
Obr. 35 Vlevo detail rozhraní povlaku PVA + MFC s porézní strukturou materiálu Bioglass 45S5, vpravo detail povlaku PVA + MFC se zřejmými fibrilami MFC

5.2 Pevnost v tlaku

Mechanické vlastnosti vzorků zatěžovaných v tlaku jsou pro jednotlivé sledované struktury uvedeny v tabulkách. Jsou zde uvedeny naměřené rozměry vzorků, z nich vypočtená plocha průřezu vzorku, maximální síla, pevnost v tlaku, její průměrná hodnota a směrodatná odchylka. Rozměry vzorků z důvodu ruční přípravy mírně kolísaly a také jejich průřez byl nepravidelný. Během zkoušek každé sady vzorků byly vždy použity pryžové podložky.

5.2.1 Keramická pěna Bioglass 45S5 bez povlaku

Příklad záznamu zkoušky tlakem je znázorněn na Obr. 36.



Obr. 36 Typická závislost napětí-deformace pro tlakové zatížení nepovlakované pěnové keramiky Bioglass 45S5 (pro vzorek č.3)

Každý poskok na záznamu odpovídá lomu jedné ze vzpěr v objemu vzorku. Po dosažení maximálního napětí dochází ke zborcení struktury spojené s náhlým poklesem napětí. Pak sice ještě dochází k jeho nárůstu, ovšem pouze v důsledku zhutňování materiálu ve zbytku pórů.

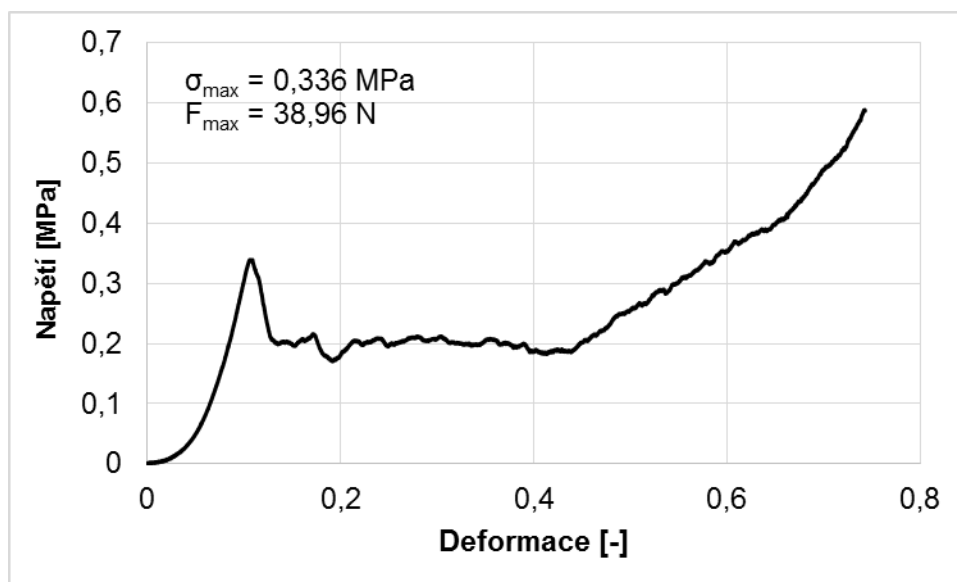
Z Tab. 4 je zřejmé, že u nepovlakovaných vzorků bylo dosaženo malých maximálních sil a pevností v tlaku. Z toho vyplývá, že nepovlakovaná keramická pěna Bioglass 45S5 je velmi křehkým materiálem.

	Rozměry vzorků	Průřez S	Maximální síla F_{\max}	Pevnost v tlaku σ_{\max}	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	11,16 x 10,51 x 10,05	117,29	5,03	0,043	0,056	0,001
2	10,79 x 10,29 x 9,32	111,03	5,78	0,052		
3	10,77 x 10,46 x 10,1	112,65	6,44	0,057		
4	10,59 x 9,96 x 9,15	105,48	6,68	0,063		
5	10,18 x 10,34 x 10,09	105,26	7,50	0,071		
6	10,45 x 10,23 x 9,83	106,90	5,48	0,051		

Tab. 4 Naměřené hodnoty rozměrů vzorků, plochy průřezu, síly a tlakového napětí nepovlakovaných vzorků Bioglass 45S5

5.2.2 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA

Charakteristická závislost napětí-deformace je pro strukturu s PVA zobrazena na Obr. 37.



Obr. 37 Typická závislost napětí-deformace pro tlakové zatížení pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA (pro vzorek č.6)

Tento diagram lze rozdělit do třech charakteristických oblastí, typických pro zkoušku tlakem těchto pěnových materiálů: 1. nárůst napětí na určitou hodnotu následovaný náhlým poklesem, spojeným s lomem několika vzpěr současně; 2. plató, kde napětí osciluje zhruba kolem konstantní hodnoty; 3. densifikace spojená s nárůstem napětí, kde dochází ke zhutnění úlomků materiálu mezi styčnými plochami tlakových desek.

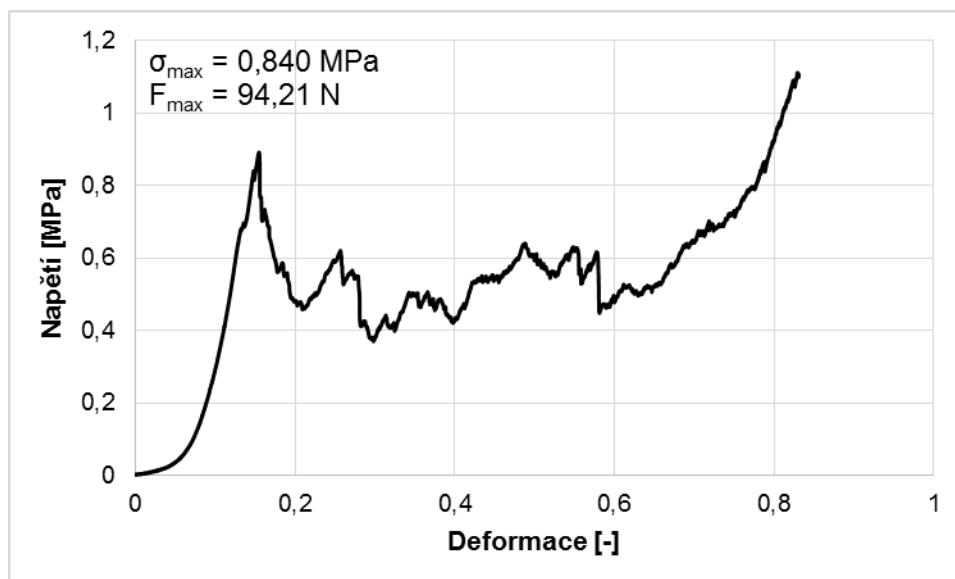
Po nanesení povlaku PVA na vzorky keramické pěny dochází ke značnému zvýšení hodnot maximální síly a pevnosti v tlaku. Tyto hodnoty jsou asi 5krát vyšší v porovnání se vzorky, které nebyly opatřeny povlakem (Tab. 5).

	Rozměry vzorků	S	F_{\max}	σ_{\max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	10,87 x 10,36 x 10,01	112,61	32,56	0,289	0,282	0,039
2	10,83 x 10,65 x 10,26	115,34	30,04	0,260		
3	10,53 x 10,41 x 9,96	101,62	28,87	0,263		
4	10,26 x 10,06 x 9,63	103,22	32,26	0,313		
5	10,06 x 9,78 x 9,32	98,39	22,51	0,229		
6	10,90 x 10,62 x 10,12	115,76	38,96	0,336		

Tab. 5 Rozměry vzorků, plocha průřezu, síla a pevnost v tlaku vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA

5.2.3 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC

Na Obr. 38 je zobrazen příklad závislosti napětí-deformace vzorku povlakovaného směsí PVA + 5% MFC.



Obr. 38 Typická závislost napětí-deformace pro tlakové zatížení pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC (pro vzorek č.5)

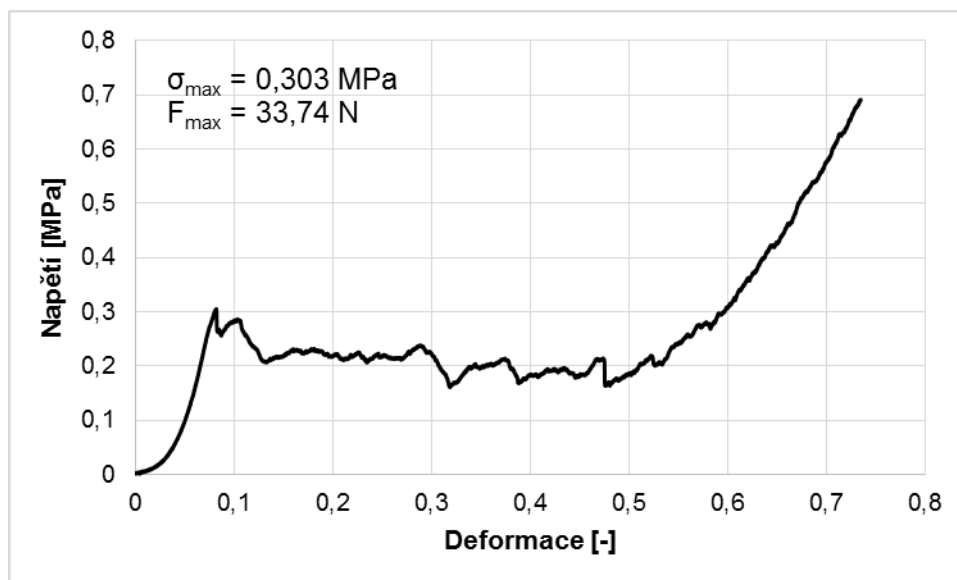
U vzorků opatřených povlakem ze směsi PVA + 5% MFC si lze z Tab. 6 povšimnout, že hodnoty maximální síly a napětí jsou asi 3krát větší v porovnání se vzorky opatřeny povlakem PVA a více než 10krát větší v porovnání s nepovlakovanou strukturou.

	Rozměry vzorků	S	F_{\max}	σ_{\max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	11,02 x 10,79 x 10,45	118,91	86,01	0,723	0,695	0,098
2	10,29 x 10,08 x 9,65	103,72	61,80	0,596		
3	10,96 x 10,68 x 10,22	110,48	83,73	0,758		
4	10,58 x 9,85 x 9,31	104,21	69,65	0,668		
5	11,86 x 10,32 x 9,82	122,40	94,21	0,840		
6	10,32 x 9,81 x 9,20	101,24	59,48	0,588		

Tab. 6 Rozměry vzorků, plocha průřezu, síly a pevnosti v tlaku vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC

5.2.4 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC

Na Obr. 39 lze opět vidět typickou závislost keramické pěny zatěžované v tlaku.



Obr. 39 Typická závislost napětí-deformace pro tlakové zatížení pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC (pro vzorek č.4)

U této sady vzorků jsou hodnoty maximální síly a napětí skoro 2krát menší než u sady s povlakem PVA + 5% MFC (Tab. 7). Tyto hodnoty jsou nicméně srovnatelné s pevností struktur s povlakem tvořeným čistým PVA a jsou asi 6krát větší než u nepovlakovaných struktur.

	Rozměry vzorků	S	F _{max}	σ _{max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	10,63 x 10,09 x 9,84	107,26	31,82	0,297	0,371	0,071
2	11,11 x 10,58 x 10,23	117,54	39,23	0,334		
3	10,27 x 9,97 x 9,32	102,39	46,89	0,458		
4	10,93 x 10,17 x 10,05	111,16	33,74	0,303		
5	10,14 x 9,93 x 9,08	100,69	45,18	0,449		
6	10,32 x 10,03 x 9,53	103,51	39,72	0,384		

Tab. 7 Rozměry vzorků, plocha průřezu, síly a pevnosti v tlaku vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC

5.3 Pevnost v tahu

Pro získání pevnostních charakteristik pěnových keramických materiálů bylo využito statické zkoušky tahem. Tato zkouška není pro křehké pěnové materiály zahrnuta v normách, proto se při vyhodnocování vycházelo z upravených předpokladů klasické tahové zkoušky dle ČSN EN ISO 6892-1 [15].

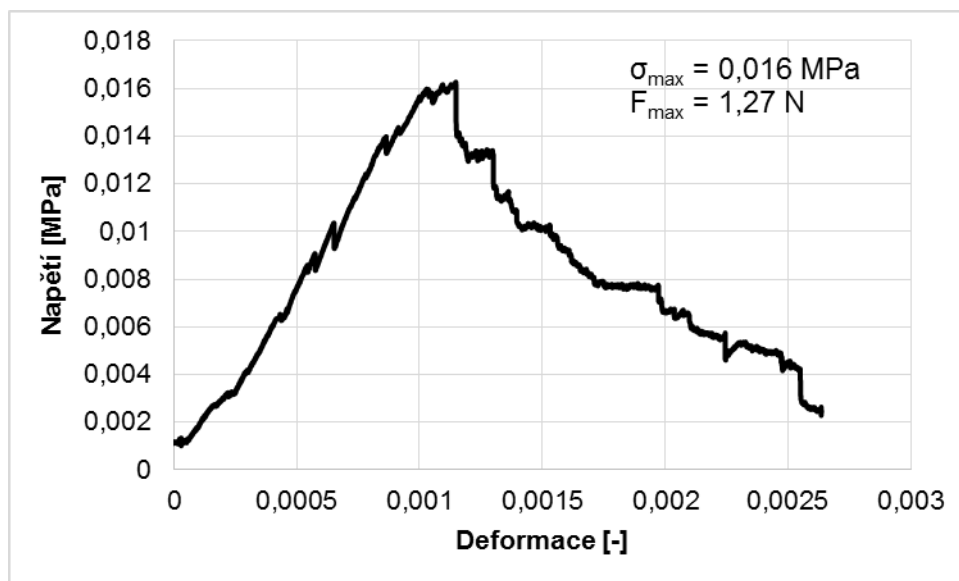
Pro všechny sady vzorků keramické pěny zkoušené v tahu jsou v tabulkách uvedeny rozměry vzorků, vypočítaná plocha průřezu vzorků, který byl měřen v místě lomu měřený pomocí obrazové analýzy a maximální síla. Dále bylo počítáno maximální dosažené tahové napětí (pevnost v tahu), jako podíl maximální dosažené zátěžné síly a průřezu vzorku v místě lomu, jeho průměrná hodnota a směrodatná odchylka.

Některé vzorky vykazovaly v podélné ose mírné zahnutí do tvaru C, průřez i rozměry byly podobně nepravidelné jako u sad pro zkoušku tlakem. Tyto nepravidelnosti souvisely s ruční přípravou jednotlivých vzorků, která se v případě větší délky odráží i na rozdílných rozměrových změnách při sintrování.

Opět byl zkoumán vliv různých druhů povlaků na pevnostní charakteristiky pěnové keramiky.

5.3.1 Keramická pěna Bioglass 45S5 bez povlaku

Příklad záznamu zkoušky tahem je pro vzorek bez povlaku znázorněn na Obr. 40. Po počáteční lineární části zatěžování dochází k částečnému snížení síly, po čemž následuje postupné dolomení vzorku. Nedochozí tedy k náhlému lomu vzorku, jak je běžné u neporézních křehkých materiálů. Každý poskok na této závislosti odpovídá lomu jedné nebo více vzpěr, únosnost zbytku struktury se nicméně až do dosažení maximální síly výrazně nemění.



Obr. 40 Typická závislost napětí-deformace při jednoosém tahovém zatěžování nepovlakované pěnové keramiky Bioglass 45S5 (pro vzorek č.3)

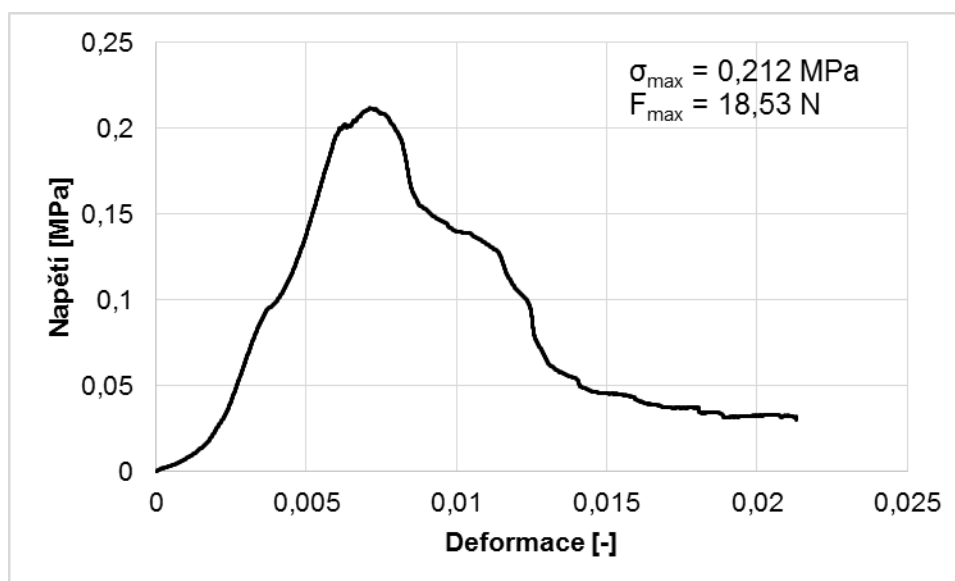
Z Tab. 8 lze vyčíst, že u nepovlakovaných vzorků bylo dosaženo velmi malých maximálních sil a pevností v tahu, a to více než 3krát menších než u nepovlakovaných vzorků zkoušených v tlaku.

	Rozměry vzorků	Průřez vzorku S	Max. síla F_{\max}	Pevnost v tahu σ_{\max}	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	7,08 x 11,42 x 24,31	80,88	1,55	0,019	0,017	0,006
2	7,50 x 11,23 x 24,84	84,21	2,07	0,025		
3	7,11 x 10,95 x 24,65	77,85	1,27	0,016		
4	7,29 x 11,41 x 24,42	83,21	0,79	0,009		

Tab. 8 Naměřené hodnoty rozměrů vzorku, plocha průřezu, síly a pevnosti v tahu nepovlakovaných vzorků Bioglass 45S5

5.3.2 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA

Charakteristická závislost napětí-deformace je pro vzorek povlakovaný PVA zobrazena na Obr. 41.



Obr. 41 Typická závislost napětí-deformace při jednoosém tahovém zatěžování pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA (pro vzorek č.3)

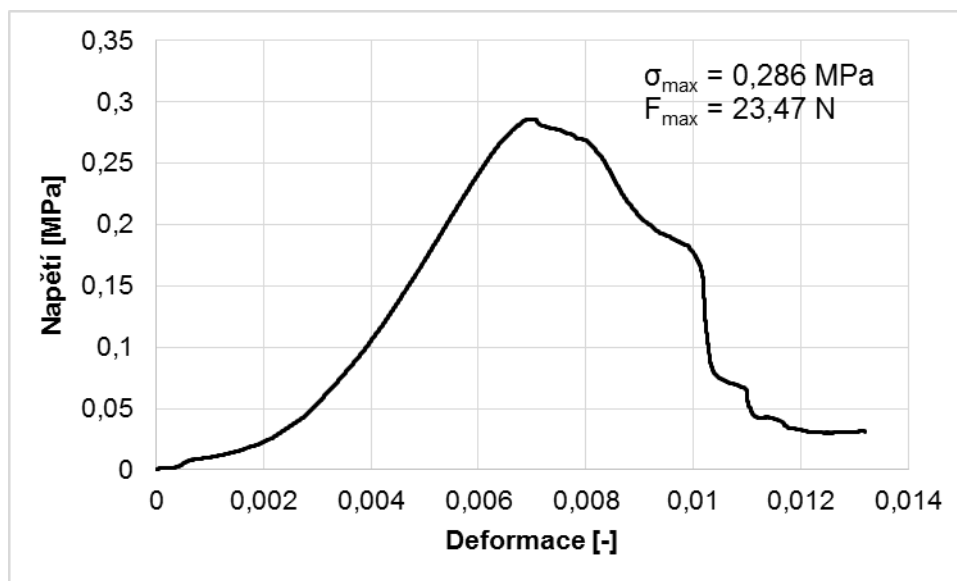
Po nanesení povlaku PVA na vzorky keramické pěny dochází ke značnému zvýšení hodnot maximální síly a napětí. Tyto hodnoty jsou asi 12krát vyšší v porovnání se vzorky, které nebyly opatřeny povlakem (Tab. 9). V porovnání s nepovlakovaným vzorkem nevykazuje záznam výrazné poskoky. I když v polovině vzestupné části záznamu a před dosažením maximálního napětí jsou pozorovány projevy lomu vzpěr, důsledkem není náhlý dočasný pokles síly (napětí), což souvisí s pozitivním vlivem povlaku.

	Rozměry vzorků	S	F _{max}	σ _{max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	7,51 x 10,56 x 23,70	79,28	14,90	0,189	0,206	0,022
2	7,23 x 12,19 x 23,81	88,18	21,13	0,240		
3	7,02 x 12,52 x 23,88	87,50	18,53	0,212		
4	6,90 x 13,02 x 25,35	89,70	16,55	0,185		
5	6,40 x 12,49 x 24,37	79,94	16,12	0,202		

Tab. 9 Naměřené hodnoty pěnových vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA

5.3.3 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC

Na Obr. 42 je zobrazen příklad závislosti napětí-deformace vzorku povlakovaného směsí PVA + 5% MFC.



Obr. 42 Typická závislost napětí-deformace při tahovém zatěžování pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC (pro vzorek č.3)

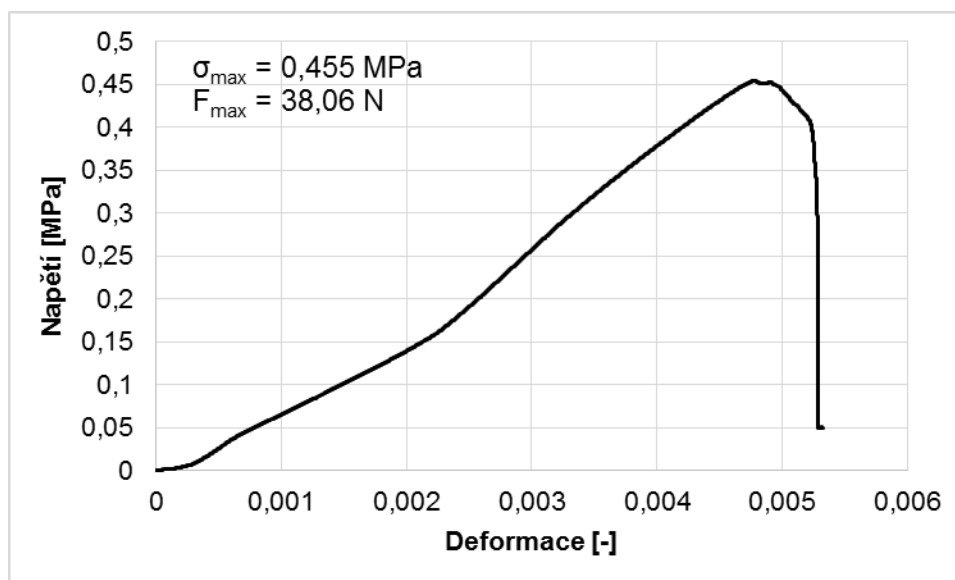
U vzorků opatřených povlakem ze směsi PVA + 5% MFC si lze z Tab. 10 povšimnout, že hodnoty maximální síly a napětí jsou pouze asi 1,3krát větší v porovnání se vzorky opatřenými povlakem PVA. Vzestupná část záznamu je hladká, účinek povlaku stačil ke kompenzaci náhlých poskoků souvisejících s lomy jednotlivých vzpěr a díky tomuto efektu je struktura celkově odolnější vůči tahovému zatěžování.

	Rozměry vzorků	S	F _{max}	σ _{max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	7,28 x 11,78 x 24,71	85,70	22,90	0,246	0,256	0,031
2	7,75 x 10,92 x 24,64	84,59	23,52	0,278		
3	6,80 x 12,01 x 23,34	82,05	23,47	0,286		
4	7,20 x 11,89 x 23,73	85,61	22,42	0,262		
5	7,10 x 11,93 x 24,40	84,70	17,59	0,208		

Tab. 10 Naměřené hodnoty pěnových vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 5% MFC

5.3.4 Keramická pěna Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC

Na Obr. 43 je opět zobrazena závislost napětí-deformace pro vzorek opatřený povlakem ze směsi materiálů PVA + 10% MFC.



Obr. 43 Typická závislost napětí-deformace při jednoosém tahu pěnové keramiky Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC (pro vzorek č.5)

Energie vzorku, která je potřebná k porušení zkušebního tělesa, je několikanásobně větší než u vzorku, který není opatřen povlakem. Tato energie odpovídá ploše pod křivkou. U této sady vzorků jsou hodnoty maximální síly a napětí skoro 1,5krát větší než u sady s povlakem PVA + 5% MFC (Tab. 11). Funkce povlaku jakožto směsi, která by měla co nejvíce zvyšovat pevnostní charakteristiky pěnové keramiky, působí pozitivně, mechanismus je obdobný jako v případě PVA + 5% MFC, díky vyššímu podílu MFC je účinek kvantitativně výraznější.

	Rozměry vzorků	S	F _{max}	σ _{max}	Průměrná hodnota	s
	mm	mm ²	N	MPa	MPa	MPa
1	6,80 x 12,21 x 24,26	83,00	20,83	0,251	0,336	0,075
2	6,90 x 12,30 x 23,61	84,88	33,48	0,395		
3	7,12 x 11,25 x 24,25	80,10	23,81	0,297		
4	6,40 x 12,30 x 24,00	78,72	24,56	0,312		
5	7,07 x 12,02 x 25,72	84,98	38,06	0,455		
6	6,70 x 12,67 x 24,14	84,89	25,79	0,304		

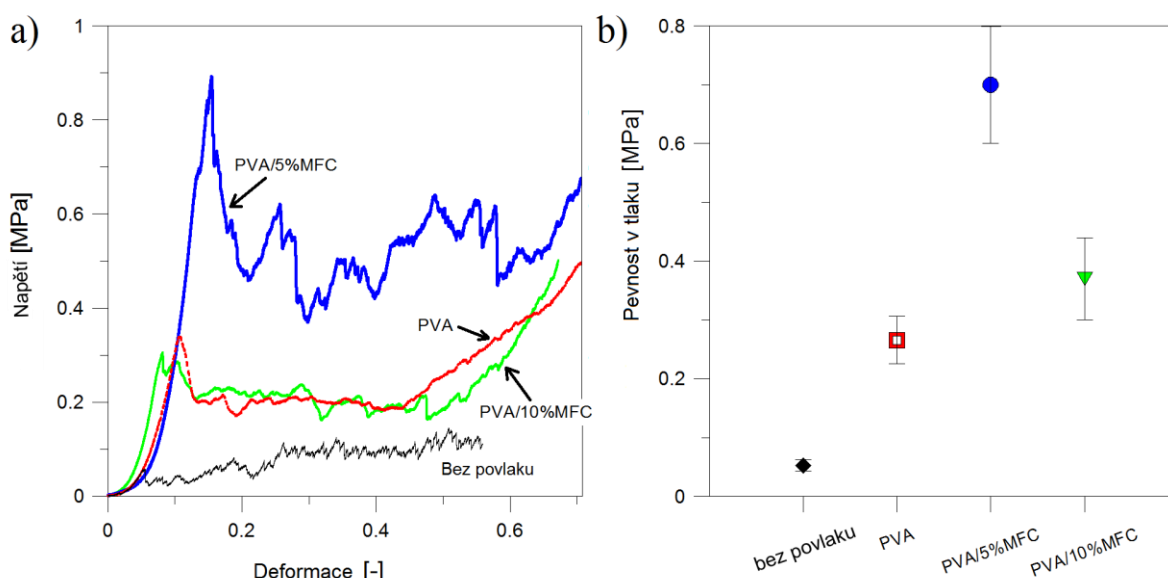
Tab. 11 Naměřené hodnoty pěnových vzorků Bioglass 45S5 s povlakem PVA + 10% MFC

6 DISKUZE

Pevnost v tlaku

Na následujícím grafu, Obr. 44 a), lze vidět čtyři charakteristické křivky závislosti napětí-deformace pro zkoušení v tlaku pro vzorky bez povlaku, dále s povlakem PVA, PVA + 5% MFC, a nakonec PVA + 10% MFC. Nepovlakované vzorky vykazují ve srovnání s povlakovanými velmi nízké hodnoty meze pevnosti v tlaku, tyto vzorky jsou tedy velmi křehké. K lomu vzpěr dochází již při dosažení relativně nízkého napětí, soudě podle poskoků na záznamu dochází k prvnímu lomu vzpěr již při aplikovaném napětí okolo 0,05 MPa. Za tímto bodem opakovaně dochází k lomům dalších vzpěr, vzorek se deformuje bez výrazného zvýšení napětí. Mírný nárůst nastává až ve fázi densifikace materiálu postupným drcením všech vzpěr a vyplňování objemu jejich úlomky. Snížená tloušťka některých vzpěr a povrchové vady, které jsou zčásti spojeny s ručním výrobním postupem, ovlivňují jednak časný nástup prvních projevů lomu a rovněž souvisí s nízkými hodnotami meze pevnosti v tlaku, resp. rozptylem těchto hodnot.

Pěnový keramický materiál opatřený povlakem PVA vykazuje prokazatelně odlišné lomové chování. K prvním lomům dochází až při mnohem vyšší zátěži, alespoň o jeden řád v porovnání s nepovlakovaným materiálem, a dále následuje drastický pokles napětí. Vysvětlením tohoto chování může být zpoždění lomu vzpěr do pozdějších stádií zatížení umožněné jejich vyšší pevností. Ta je ovlivněna jednak pronikáním PVA do povrchových vad a trhlin vzniklých v procesu slinování a tím i potlačením působení těchto vad jako koncentrátorů napětí a iniciátorů trhlin. Dále je v případě lomu vzpěry lokální přetvoření omezeno neporušeným povlakem dočasně přemostujícím vzniklou trhlinu. Od vzhledu křivky se tak odvíjí mechanické vlastnosti vzorku.



Obr. 44 a) Charakteristické křivky napětí – deformace ze zkoušky tlakem pro nepovlakované vzorky pěnové keramiky Bioglass 45S5, s povlakem PVA, PVA + 5% MFC a PVA + 10% MFC, b) Průměrná pevnost v tlaku pro každou sadu vzorků

Křivka PVA + 5 hm% MFC se vyznačuje zubatými plošinami s ostrými a špičatými vrcholy. Tím se liší od křivek vzorků potažených PVA, jejichž plató oblasti jsou mnohem hladší. Ostré oblasti nejspíš odpovídají lámání fibril MFC v matrici PVA. K jejich lomu však dochází při výrazně vyšších napětích a rovněž v pozdějších stádiích deformace vzorku. Pokud jde o povlak tvořený PVA + 10 hm% MFC, zde se odezva materiálu a pevnost v tlaku velmi zhoršily a hodnoty pevnosti v tlaku jsou blízké povlaku PVA. Protože analýza výchozích struktur a lomových ploch neprokázala výrazné defekty typu aglomerátů v distribuci fibril v matrici PVA, je zhoršení vlastností spojováno s vyšší citlivostí struktury (na mezi únosnosti) na homogenitu rozdělení mikrofibril. Důvodem může být negativní vliv většího množství MFC na strukturu a vlastnosti PVA, což samo o sobě zhorší vlastnosti povlaku, ale také se znesnadní průnik PVA do povrchových vad vzpěr z materiálu Biosklo.

Příčinou zhoršení odolnosti vůči deformaci a lomu při tlakovém zatěžování může být i nízká poddajnost (vysoká tuhost - modul pružnosti) povlaku, který při rozdílném modulu pružnosti vzpěry a povlaku podléhá různé úrovni elastické deformace. Při určité úrovni této deformace může dojít k tzv. „buckling“ efektu, Obr. 46, kdy dojde k porušení přilnavosti povlaku ke vzpěře a jeho zborcení. Tyto jevy však nebylo možno v rámci diplomové práce detailněji sledovat.

Pevnost v tlaku pro vzorky, které nebyly opatřeny povlakem byla $0,056 \pm 0,098$ MPa, zatímco pevnost vzorků potažených povlakem PVA dosahovala hodnot $0,28 \pm 0,04$ MPa. Přídavek 5 hm% MFC k materiálu PVA vede k dalšímu zvýšení pevnosti až na $0,70 \pm 0,01$ MPa. Když byla koncentrace vláken MFC zdvojnásobena na 10 hm%, pevnost v tlaku se snížila na $0,37 \pm 0,071$ MPa. Zdá se, že větší množství MFC vláken než 5 hm% v PVA povlaku má negativní vliv na pevnostní charakteristiky povlaku.

Pevnost v tahu

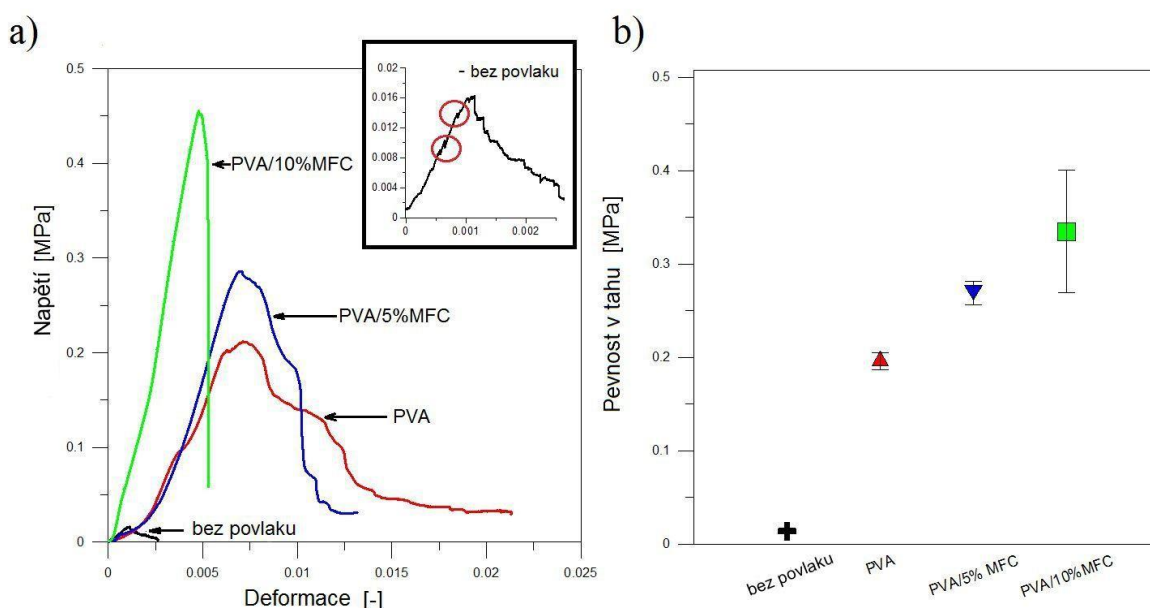
Charakteristické křivky napětí-deformace pro zkoušku tahem nepovlakovaných vzorků, vzorků s povlakem PVA, PVA + 5 hm% MFC a s povlakem PVA + 10 hm% MFC jsou znázorněny na Obr. 45. V případě pěnové keramiky neopatřené povlakem dochází při zvýšení zátěže ke zlomení prvních vhodně orientovaných vzpěr. Tento jev odpovídá píkům – poskokům na zatěžovací křivce, označeným červenými kruhy v Obr. 45 a). Nicméně v této fázi může být zatížení dále zvyšováno, únosnost struktury není ovlivněna, a to až do okamžiku nahromadění kritického poškození vzpěr materiálu, které způsobí současné zlomení několika vzpěr lokalizovaných kolem několika buněk a je spojeno s náhlým poklesem zatížení. V tomto okamžiku existuje ještě celá řada nepoškozených trámečků, takže může být napětí opět zvýšeno bez jejich porušení, a to až do nástupu mnohačetného lomu zbývajících průřezů.

Stejně jako bylo pozorováno u zkoušky tlakem, u povlakovaných vzorků neexistují žádné píky v počáteční fázi nárůstu zatížení a k prvním lomovým akcím dochází při výrazně vyšší zátěži v porovnání s nepovlakovanými vzorky. Také v tomto případě je nutno vysvětlení pozitivního vlivu povlaku hledat v tom, že povlak proniká do pěnové struktury a vyplňuje povrchové vady a trhliny vzniklé během slinování a brání účinku koncentrace napětí. Při překročení maximálního napětí lze pozorovat plató oblast, na kterou mají velký vliv deformační mechanismy povlaku. Probíhá zde přemostění trhliny a tím povlak brání rozevírání a šíření trhliny. Vzorky

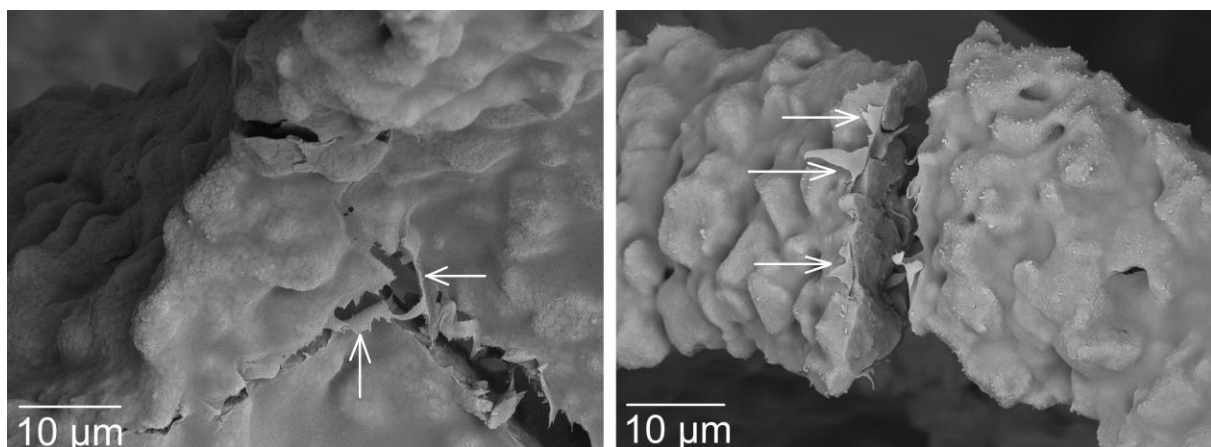
opatřené povlakem PVA vykazují plató oblast až do 15% deformace. V případě povlaků PVA + MFC se velikost plató zóny zmenšuje, nejspíše z důvodu menší houževnatosti vláken MFC v matrici PVA.

Pevnost v tahu byla vypočítána jako podíl maximální zatěžovací síly a průřezu vzorku v místě lomu. Hodnoty meze pevnosti v tahu pro vzorky, které nebyly opatřeny povlakem, byly $0,017 \pm 0,006$ MPa. Vzorky s povlakem PVA vykazovaly více jak 10násobné zvýšení pevnosti v tahu ve srovnání s nepovlakovanými vzorky, průměrné hodnoty se rovnaly $0,206 \pm 0,022$ MPa. Přidání 5 hm% fibril MFC vede k dalšímu zvýšení meze pevnosti na $0,256 \pm 0,031$ MPa. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u povlaku PVA + 10 hm% MFC, jejich průměrná pevnost dosáhla $0,336 \pm 0,075$ MPa. Je nutno si povšimnout, že v posledním případě je rozptyl dat mnohem větší, než v předchozích sadách vzorků. Tato skutečnost naznačuje, že v některých případech při větším množství MFC v matrici PVA může sehrát nehomogenní rozložení vláken MFC negativní roli na výsledné vlastnosti pěny.

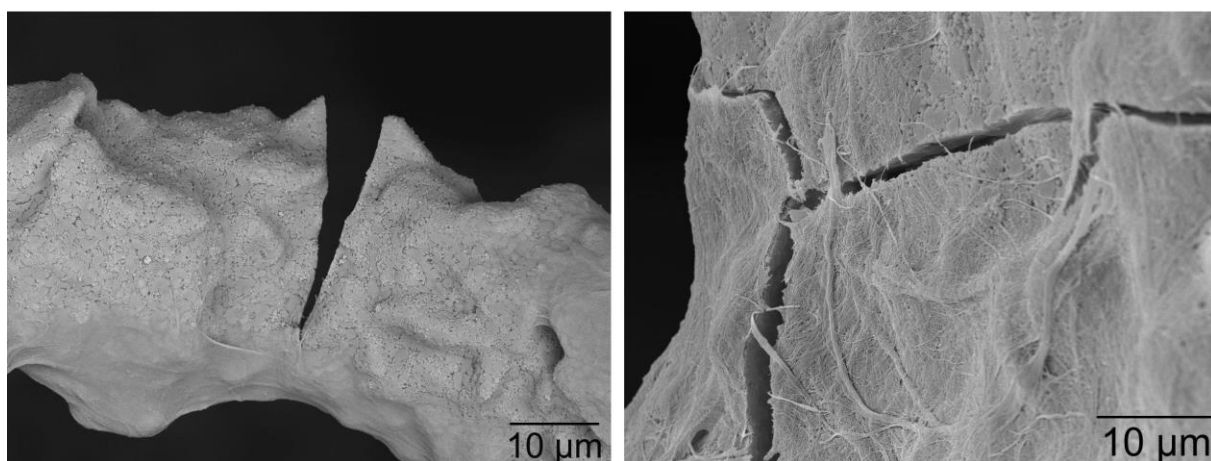
V porovnání se vzorky zatěžovanými tlakem nemá povlak PVA + 10 hm% MFC negativní vliv na odezvu materiálu a měřené parametry. Potvrzovala by se tímto jedna z možných příčin negativního vlivu vyššího obsahu MFC na pevnost v tlaku, spojovaná se zborcením povlaku. Tento efekt, spojený s porušením soudržnosti povlaku a substrátu – vzpěry, je obvykle pozorován pro materiály zatěžované v tlaku. Při převážně tahovém zatěžování se naopak projeví vyšší modul pružnosti MFC, který efektivně brzdí otvírání trhliny u prasklých trámečků. Na Obr. 47 vlevo lze vidět lom vzpěry keramické pěny Bioglass 45S5 povlakované materiálem PVA, lom je hladký, bez výraznějších projevů přemostění, příp. tyto projevy nejsou při zvoleném zvětšení pozorovány. Naproti tomu vpravo je lom vzpěry (trámečku) povlakovaný směsí PVA + MFC, jehož okraje vykazují projevy přemostění trhliny v podobě protřetí mřížky a rovněž v podobě jednotlivých MFC vláken či jejich svazků, přemostujících trhliny. Projevy přemostění trhliny byly u tahově zatěžovaných vzorků s PVA + 10 hm% MFC povlakem pozorovány ve větším rozsahu než u tlakově zatěžovaných vzorků, Obr. 48.



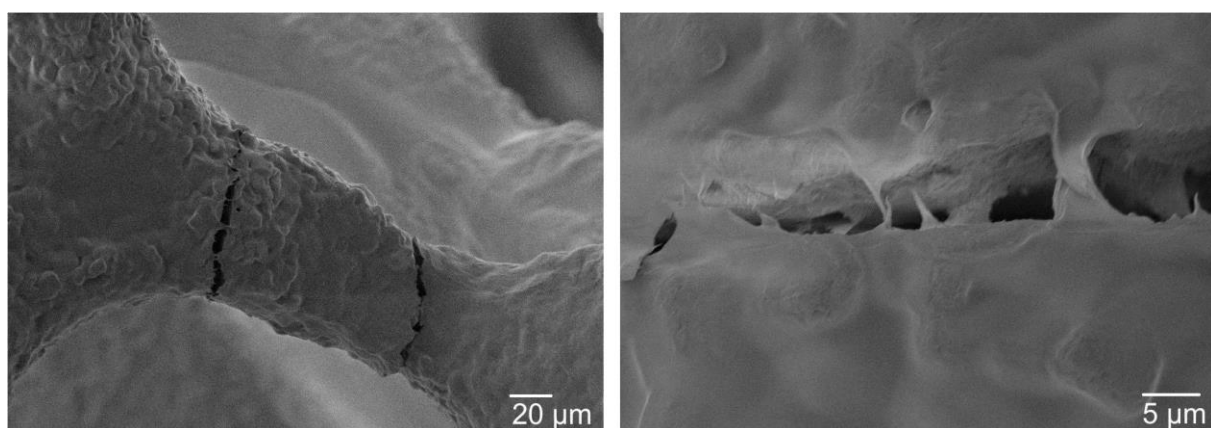
Obr. 45 a) Charakteristické křivky napětí – deformace ze zkoušky tahem pro nepovlakované vzorky pěnové keramiky Bioglass 45S5, s povlakem PVA, PVA + 5% MFC a PVA + 10% MFC, b) Průměrná pevnost v tahu pro každou sadu vzorků



Obr. 46 ‚Buckling‘ efekt – odlupování povlaku od keramických trámečků vlivem zatížení



Obr. 47 Vlevo detail lomu s povlakem PVA, vpravo lom s povlakem PVA + MFC



Obr. 48 Přemostění trhliny povlakem PVA při zkoušce tahem

Vliv mikrofibril na vlastnosti PVA

Vysvětlení vlivu mikrofibril na vlastnosti PVA, jejich obsahu a způsobu přípravy tohoto kompozitního povlaku byla věnována samostatná pozornost. Výsledky tahových zkoušek pásků z PVA a PVA s 5 a 10 hm% MFC jsou uvedeny v příloze práce. Materiály s 5 a 10 hm% MFC překvapivě nevykazují výrazněji odlišné vlastnosti v porovnání s čistým PVA. Není tedy pozorován pozitivní účinek MFC na pevnost v tahu ani modul pružnosti v tahu. Vysvětlení vyžaduje další experimenty, zaměřené zejména na přesný popis struktury. Příčinou totiž nemusí být „nevýrazný“ účinek mikrofibril na odezvu PVA při mechanickém zatěžování, ale nedostatečná homogenizace rozdělení těchto fibril v matrici PVA. Projevuje se to na vzorcích, u kterých byla aplikována delší doba míchání. Porovnáním proužků s 10 hm% MFC při době míchání 24 hod s dobou míchání 48 hod dochází při delší době míchání k výrazné změně deformačních a pevnostních vlastností tohoto hybridního polymerního materiálu.

7 ZÁVĚRY

Cílem práce bylo kromě zvládnutí replikační techniky přípravy vzorků pěnové struktury s otevřenou porozitou z biokompatibilního prášku Bioglass vyrobit soubory vzorků z tohoto materiálu určených pro mechanické zkoušky. Současně se předpokládalo testování vlivu polymerních povlaků na mechanické chování struktur tohoto materiálu.

V práci tak byly připraveny celkem 4 soubory vzorků určených pro zkoušení pevnosti v tlaku a tahu. Kromě základního stavu tvořeného pouze porézní strukturou s čistého materiálu Biosklo, byly připraveny vzorky se srovnatelnou porozitou z téhož materiálu s povlaky tvořenými polyvinylalkoholem (PVA), 5 hm% mikrofibril celulózy (MFC) v matrici PVA a 10 hm% MFC v matrici PVA.

Kromě toho byly testovány materiály povlaků, a to v podobě pásků tvořených materiály připravenými za shodných podmínek jako povlaky pěnových struktur.

Na základě provedených prací lze formulovat následující závěry:

1. Byla zvládnuta metodika reprodukovatelné přípravy vzorků předepsaných tvarů a rozměrů pro mechanické zkoušky. S ohledem na replikační metodu přípravy nabyly jak geometrie, tak rozměry zcela přesných hodnot, nicméně s ohledem na vysokou křehkost materiálu jako takového byly postupy shledány jako akceptovatelné a poskytující věrohodná data pro stanovení mechanických parametrů.
2. Byly navrženy a ověřeny postupy přípravy polymerních povlaků na bázi PVA a PVA obsahujícího MFC, včetně aplikace na porézní strukturu materiálu Biosklo. Bylo přitom prokázáno, že tloušťka připravených vrstev byla srovnatelná u všech vzorků, rozdíly v tloušťkách nepřesahovaly rozdíly v tloušťce pozorované u jednotlivých vzorků v důsledku nehomogenit.
3. Byly na základě tlakových zkoušek zjištěny pevnosti v tlaku připravených materiálů. Pevnost v tlaku pro vzorky, které nebyly opatřeny povlakem byla $0,056 \pm 0,001$ MPa, zatímco pevnost vzorků potažených povlakem PVA dosahovala hodnot $0,282 \pm 0,039$ MPa. Přídavek 5 hm% MFC k materiálu PVA vede k dalšímu zvýšení pevnosti až na $0,70 \pm 0,10$ MPa. Při dvojnásobné koncentraci vláken MFC (10 hm%) se pevnost v tlaku se snížila na $0,37 \pm 0,07$ MPa.
4. Na základě tahových zkoušek připravených materiálů byly zjištěny pevnostní vlastnosti připravených struktur. Hodnoty meze pevnosti v tahu pro vzorky bez povlaku byly $0,017 \pm 0,006$ MPa. Vzorky s povlakem PVA vykazovaly více jak 10násobné zvýšení pevnosti v tahu ve srovnání s nepovlakovanými vzorky, průměrné hodnoty se rovnaly $0,206 \pm 0,022$ MPa. Přidání 5 hm% fibril MFC vede k dalšímu zvýšení meze pevnosti na $0,256 \pm 0,031$ MPa. Nejvyšší hodnoty však byly zaznamenány u povlaku PVA + 10 hm% MFC, jejichž průměrná pevnost dosáhla $0,336 \pm 0,075$ MPa.
5. Materiály s povlakem dosahují v porovnání s nepovlakovanou porézní strukturou mechanických vlastností, které umožňují manipulaci. Toto je podstatné zvýšení užitných vlastností vyvinutého materiálu.

6. Na základě studia lomových ploch zkoušených vzorků lze shrnout následující mechanismy, které vedly ke zlepšení odezvy povlakovaných materiálů na mechanické zatěžování: Povlak PVA vyplňuje povrchové defekty, dutiny apod. porézní struktury materiálu Biosklo. Tím brzdí nukleaci mikrotrhlin, resp. jejich vznik v pozdějších stádiích tahové deformace. Podobně je tomu u kompozitního povlaku PVA s 5 a 10 hm% MFC. V případě lomu vzpěry porézní struktury materiálu působí povlak jako přemostění rostoucí trhliny. Toto přemostění je evidentně nejefektivnější u povlaku tvořeného PVA s 5 a 10 hm% MFC, tj. povlaku vyztuženého mikrofibrilami celulózy.

Připravené materiály jsou použitelné pro bioinženýrské aplikace, zejména jako náhrada kostní dřevě. Biokompatibilita a další vlastnosti těchto materiálů nebyly studovány, podle literárních údajů jsou však všechny použité materiály odbouratelné a využitelné při stavbě nových kostních struktur, resp. vhodné jako substrát pro aplikaci buněčných struktur apod.

Další práce by mohly být orientovány na optimalizaci vlastností povlaků. Jednak by hlubší analýzy příčin zhoršení pevnosti v tlaku při 10 hm% MFC mohly vést k detailnějšímu pochopení vlivu povlaku, dále lze předpokládat, že podmínky přípravy materiálu pro povlaky a jejich aplikace lze dále optimalizovat.

Část experimentů, které v tomto směru proběhly, zaměřených na testování vlastností povlaků bez substrátu, ukazuje, že např. dvojnásobné prodloužení doby míchání ovlivňuje výrazně vlastnosti povlaku tvořeného PVA + 10 hm% MFC.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SCHEFFLER, Michael; COLOMBO, Paolo. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. 2005. Weinheim: Wiley-VCH, 669 s.
- [2] DLOUHÝ, Ivo; ŘEHOŘEK, Lukáš; CHLUP, Zdeněk. Tensile Properties of Open Cell Ceramic Foams. [online]. *Key Engineering Materials*. 2009, s. 168-175 [cit. 2013-22-07]. Vol. 413, Brno: University of technology. Dostupné z: <<http://www.scientific.net>>.
- [3] JONES, Julian R.; Rewiew of bioactive glass: From Hench to hybrids. [online]. *Acta Biomaterialia*. 2012. s. 4457-4486 [cit. 2013-24-07]. London: Department of Materials. Dostupné z: <www.elsevier.com/locate/actabiomat>.
- [4] LI, Ding; Localized mechanical deformation and dissolution of 45S5 Bioglass, Dissertation, University of Kentucky 2010, [cit. 2014-01-03].
- [5] citováno podle [3]
- [6] REZWAN, K; CHEN, Q. Z.; BLAKER, J. J.; BOCCACCINI Aldo Roberto: Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. [online] *Biomaterials* 27. 2006, s. 3413–3431 [cit. 2013-14-11]. London. Dostupné z: <www.sciencedirect.com>.
- [7] ČÁSTKOVÁ, Klára: Konvenční syntézy keramických částic, Syntézy nekovových materiálů; prezentace. 2012 [cit. 2013-20-11]. Brno.
- [8] SCHOTT Vitryxx Bioactive Glass; Material Data. 2010. Southbridge, USA. Dostupné z: <www.us.schott.com/epackaging>.
- [9] BRETCANU, O.; Chatzistavrou, X.; Paraskevopoulos, K.; Conradt, R.; Thompson, I.; Boccaccini, A. R.: Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass powder. [online]. *ScienceDirect*. s. 168-175 [cit. 2013-22-07]. 2009. Vol. 413, Brno: University of technology. Dostupné z: <<http://www.scientific.net>>.
- [10] CHEN, Q.; MOHN, D.; STARK, W. J.: Optimization of Bioglass® Scaffold Fabrication Process, *Journal American Ceramic Society* 94, 2011. s. 4184–4190 [cit. 2014-13-02]. Australia.
- [11] MARGHUSSIAN, V. K.; MESGAR, Sheikh-Mehdi A.: Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ system. *Ceramics International* 26, s. 412-420 [cit. 2014-22-04]. 2000. Irán.
- [12] AGUILAR-REYES, Ena A.; LEÓN-PATIÑO, Carlos A.; JACINTO-DIAZ, Benito; LEFEBVRE, Louis-Philippe. Structural Characterization and Mechanical Evaluation of Bioactive Glass 45S5 Foams Obtained by a Powder Technology Approach. *The American Ceramic Society*. 2012 [cit. 2014-22-04]. Mexico.

- [13] YUNOS, Darmawati Mohamad; BRET CANU, Oana; BOCCACCINI, Aldo R.: Polymer-bioceramic composites for tissue engineering scaffolds, Commonality of phenomena in composite materials, *Springer Science*. s. 4433–4442. 2008 [cit. 2013-24-11].
- [14] CHEN, Qizhi, Z.; THOMPSON, Ian, D.; BOCCACCINI, Aldo R.: 45S5 Bioglasss-derived glass–ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27, . [online]. 2005 [cit. 2013-07-12]. s. 2414-2425, London. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [15] ŘEHOŘEK, Lukáš; Mechanická odezva pěnových keramických materiálů, dizertační práce. VUT FSI Brno, Ústav materiálových věd a inženýrství 2012, [cit. 2013-07-12].
- [16] ARAKI, K.; HALLORAN, J. W.: Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique. *Journal American Ceramic Society* 88. 2005 [cit. 2013-07-05]. s. 1108–1114. Michigan.
- [17] MALLICK, K. K.; WINNETT, J.; Preparation and Characterization of Porous Bioglass® and PLLA Scaffolds for Tissue Engineering Applications, *Journal American Ceramic Society* 95. 2012 [cit. 2013-07-05]. s. 2680–2686. United Kingdom.
- [18] Invitrogen, Molecular Probes® - Pluronic® F-127; Material Data. 2008. USA. Dostupné z: <<http://www.lifetechnologies.com/order/catalog/product/P3000MP>>.
- [19] BERTOLLA, L.; DLOUHÝ, I., PHILIPPART, A.; BOCCACCINI, A. R.: Mechanical reinforcement of Bioglass®-based scaffolds by novel polyvinyl-alcohol/microfibrillated cellulose composite coating. *Materials Letters* 118. [online]. 2013 [cit. 2014-12-01], s. 204–207, Brno. Dostupné z: <<http://www.elsevier.com/locate/matlet>>.
- [20] BERTOLLA, L.; DLOUHÝ, I.; BOCCACCINI, A. R.: Preparation and characterization of Bioglass®-based scaffolds reinforced by poly-vinyl alcohol/microfibrillated cellulose composite coating. *Journal European Ceramic Society*. 2013 [cit. 2014-12-02], Brno. (v tisku)
- [21] GARDIN, Ch.; FERRONI, L.; FAVERO, L.; et al.: Nanostructured Biomaterials for Tissue Engineered Bone Tissue Reconstruction, *International Journal of Molecular Sciences* 13, 2012, s. 737-757, Italy.
- [22] ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T.: The starting material – MFC, SustainComp Conference, prezentace. 2010 [cit. 2014-07-05], Trondheim.
- [23] ROBERTS, A. P.; GARBOCZI, E. J.: Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids, *Journal of Mechanics and Physics of Solids* 50, 2002, s. 33-55, USA.

- [24] ŘEHOŘEK, L.; CHLUP, Z.; MENG, D.; YUNOS, D.M.; BOCCACCINI, A.R.; DLOUHÝ, I.: Response of 45S5 Bioglass foams to tensile loading. *Ceramics International* 39, s. 8015-8020. 2013. Brno.
- [25] ŘEHOŘEK, L.; DLOUHÝ, I.; CHLUP, Z.: Tensile behaviour of open cell ceramic foams. *Key Engineering Materials* 413, p. 168-175. [online]. 2009 [cit. 2014-10-03], Brno. Dostupné z: <<http://www.scientific.net>>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CAD	...počítačem podpořený návrh
d ₅₀	...50% částic má velikost
d ₉₅	...95% částic je menší než
DSC	...diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	...diferenční termická analýza
ESPI	...laserová (bodová) interferometrie
FEF	...výroba freeze extrusion
F _{max}	...maximální síla
FTIR	...Fourierova transformace infračervené spektroskopie
HA	...hydroxyapatit - Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
HCA	...hydroxykarbonát apatit
HF	...kyselina fluorovodíková
MFC	...fibrily celulózy
NC	...stupeň polymerizace
P	...porozita
PDLLA	...poly (D, L-mléčná kyselina)
PEEK	...poly ether ether keton
PET	...polyethylentereftalát
PGA	...poly glykolová kyselina
PHB	...poly (3 hydroxybutyrát)
PLA	...poly mléčná kyselina
Pluronic F-127	...neiontový povrchově aktivní kopolymer
PMMA	...polymethylmetakrylát
PS	...polystyren
PU	...polyuretan
PVA	...polyvinylalkohol
PVC	...polyvinylchlorid
S	...průřez vzorku
s	...směrodatná odchylka
SBF	...simulovaná tělní tekutina
SEM	...rastrovací elektronová mikroskopie
T _c	...teplota krystalizace
TEM	...transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	...tetraethoxysilan
T _g	...teplota skelného přechodu
T _m	...teplota tání
V	...objem
w _f	...konečná hmotnost povlakovaného vzorku
w _i	...počáteční hmotnost vzorku bez povlaku
X _{MFC}	...hmotnostní zlomek MFC
X _{PVA}	...hmotnostní zlomek PVA
XRD	...rentgenová difrakce

ρ_b	...hustota materiálu Bioglass 45S5
ρ_{cm}	...hustota povlaku
ρ_{ct}	...teoretická hustota povlaku
ρ_{MFC}	...hustota MFC
ρ_{PVA}	...hustota PVA
ρ_s	...hustota vzorku
σ	...pevnost v tahu/tlaku
Bioglass 45S5	...bioaktivní sklo se složením 45 hm% SiO ₂ ; 24,5 hm% Na ₂ O; 24,5 hm% CaO a 6 hm% P ₂ O ₅
S53P4	...53,8 mol% SiO ₂ ; 21,8 mol% CaO; 22,7 mol% Na ₂ O; 1,7 mol% P ₂ O ₅
13-93	...54,6 mol% SiO ₂ ; 6 mol% Na ₂ O; 22,1 mol% CaO; 1,7 mol% P ₂ O ₅ ; 7,9 mol% K ₂ O; 7,7 mol% MgO
70S30C	...70 mol% SiO ₂ , 30 mol% CaO
58S	...60 mol% SiO ₂ , 36 mol% CaO, 4 mol% P ₂ O ₅
77S	...80 mol% SiO ₂ , 16 mol% CaO, 4 mol% P ₂ O ₅
ICIE 16	...49,46 mol% SiO ₂ ; 36,27 mol% CaO; 6,6 mol% Na ₂ O; 1,07 mol% P ₂ O ₅ a 6,6 mol% K ₂ O
6P53B	...51,9 mol% SiO ₂ ; 9,8 mol% Na ₂ O; 18 mol% K ₂ O; 15 mol% MgO; 19 mol% CaO; 2,5 mol% P ₂ O ₅

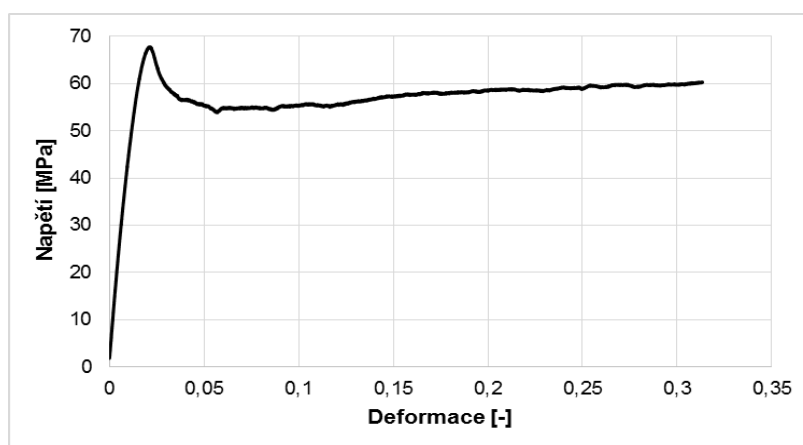
PŘÍLOHY

I Vliv mikrofibril na vlastnosti PVA

Proužky z materiálu PVA

	Deformace do lomu	Pevnost	Modul pružnosti v tahu
	-	MPa	GPa
1	0,353	75,27	4,45
2	0,323	60,19	4,46
3	0,383	66,83	3,82
4	0,380	61,72	4,27
5	0,277	67,35	3,79

Tab. 1 Hodnoty deformace, napětí a modulu pružnosti filmových proužků materiálu PVA

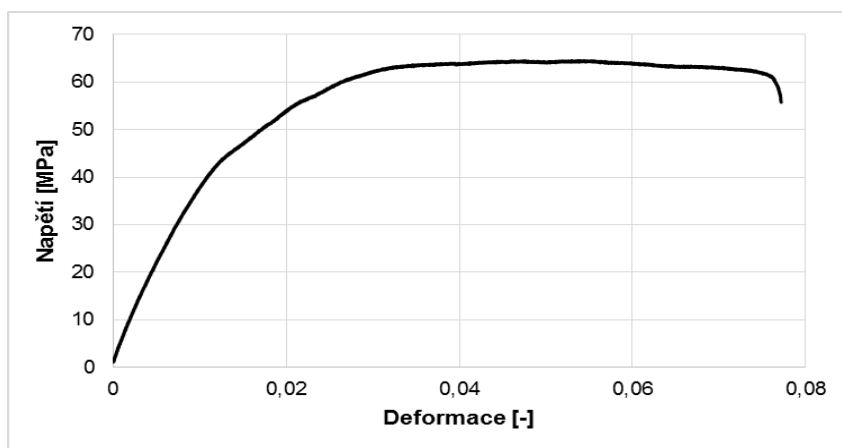


Obr. 1 Závislost napětí-deformace v tahu filmového proužku polymerního povlaku PVA

Proužky z materiálu PVA + 5 hm% MFC

	Deformace	Pevnost	Modul pružnosti
	-	MPa	GPa
1	0,041	58,65	4,40
2	0,055	60,19	3,33
3	0,043	56,61	3,72
4	0,053	67,60	3,97
5	0,077	64,79	3,64

Tab. 2 Hodnoty deformace, napětí a modulu pružnosti filmových proužků materiálu PVA + 5 hm% MFC

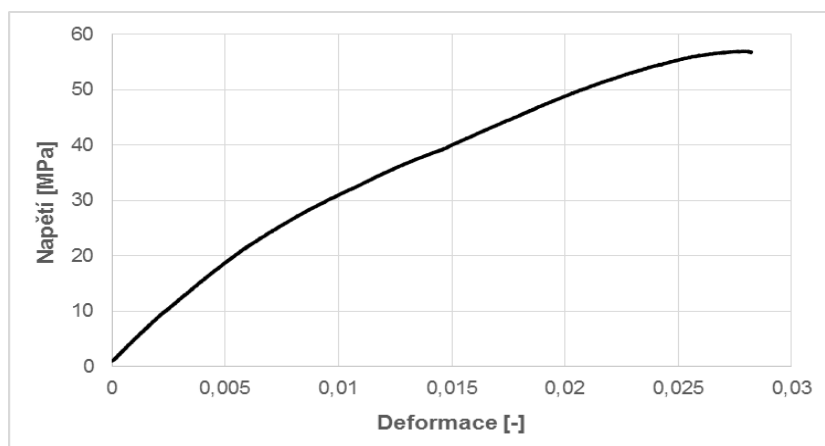


Obr. 2 Závislost napětí-deformace v tahu filmového proužku materiálu PVA + 5 hm% MFC

Proužky z materiálu PVA + 10% MFC

	Deformace	Pevnost	Modul pružnosti
	-	MPa	GPa
1	0,028	63,53	3,15
2	0,028	57,05	3,31
3	0,028	52,57	3,57
4	0,035	52,27	2,80
6	0,027	47,64	4,29

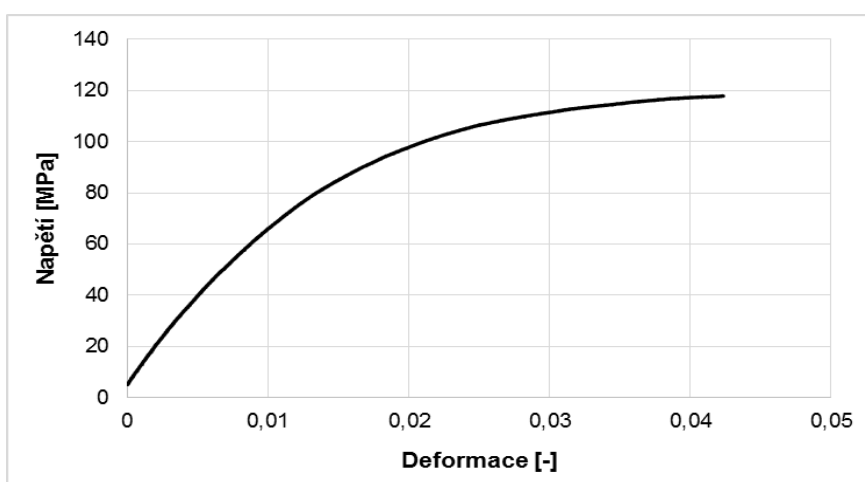
Tab. 3 Hodnoty deformace, napětí a modulu pružnosti filmových proužků materiálu PVA + 10 hm% MFC při době míchání 24 hod.



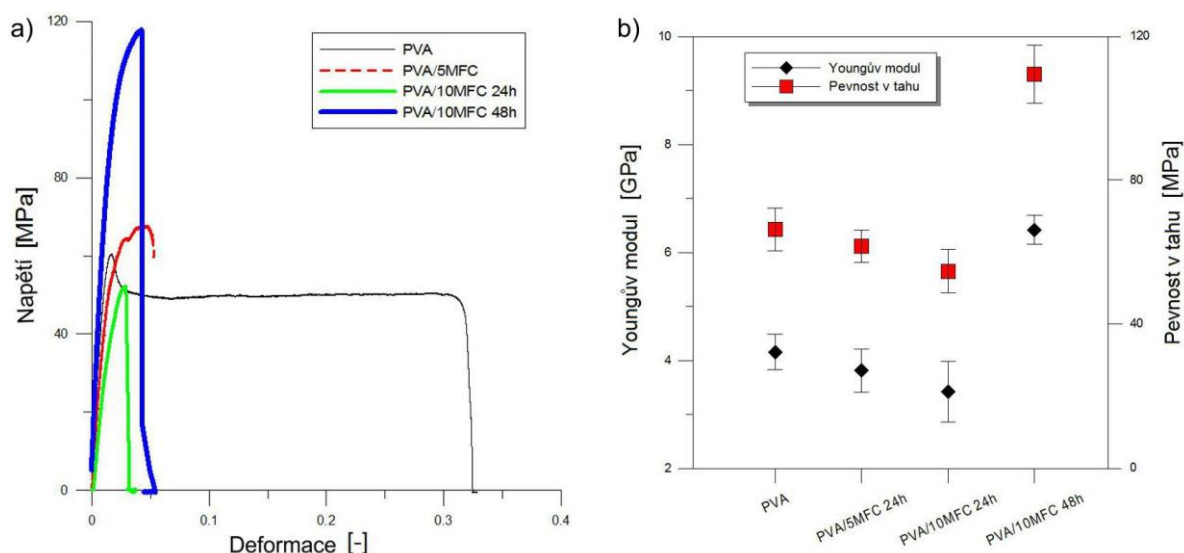
Obr. 3 Závislost napětí-deformace v tahu filmového proužku materiálu PVA + 10 hm% MFC/24 hod.

	Deformace	Pevnost	Modul pružnosti
	-	MPa	GPa
1	0,042	118,26	6,39
2	0,036	107,90	6,01
3	0,032	96,42	6,78
4	0,038	112,90	6,51

Tab. 4 Hodnoty deformace, napětí a modulu pružnosti filmových proužků materiálu PVA + 10 hm% MFC při době míchání 48 hod.



Obr. 4 Závislost napětí-deformace v tahu filmového proužku materiálu PVA + 10 hm% MFC/48 hod.



Obr. 5 a) Závislost napětí – deformace pro proužky materiálu PVA a PVA + MFC zatěžované v tahu, b) Průměrné hodnoty Youngova modulu a pevnosti v tahu